АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ
42160—45848

*

№ 14 1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б

P

рук
м.

Pe

4216
Be
Pa
съез
4216
те
Be
4216
в
Ch
По
бот
кре
проб
4216
ст
ra
sc
ga
b
№
4216
(Z
C
49
Ci
4216
в
19
4216
св
б
zi
ст
19
№
О
и О
4216
В
А
4216
М
З

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский*, УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *И. А. Зайцев*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ И ГРУПП: *Х. С. Багдасарьян, Д. А. Бочвар, Л. М. Броуде, А. И. Бусев, М. Е. Дяткина, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, Б. А. Сасс-Тисовский, В. А. Соколов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

Рефераты 42160—45848 **№ 14** **25 июля 1956 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

42160. Советская наука перед новыми задачами. — Вестн. АН СССР, 1956, 26, № 3, 3—7.
Рассмотрены задачи, вытекающие из решений XX съезда КПСС. Д. Т.

42161. Основные задачи науки в Казахстане в свете решений XX съезда КПСС. Сатпаев К. И., Вестн. АН КазССР, 1956, № 5, 1—XXVI

42162. О методике исследовательской работы. Новак (O methodice výzkumné práce. Novák Jar), Chem. prumysl, 1955, 5, № 7, 273—276 (чеш.)
Подробно рассматриваются общие принципы разработки рациональной методики исследования; дана конкретная иллюстрация на примере решения технологич. проблемы в кинопленочном произ-ве. А. Б.

42163. История организации Исследовательского института по катализу (Росток, ГДР) и задачи его органического отделения. Лангенбек (Baugeschichte des Instituts für Katalyseforschung und Aufgaben seiner organischen Abteilung. Langenbeck W.), Wiss. Z. Univ. Rostock, 1952/1953, **2**, № 2, 67—71 (нем.)

42164. Из истории мыла. Клинковштрём (Zur Geschichte der Seife. Klinckowsktroem Carl von), Parfüm. und Kosmetik, 1954, **35**, № 12, 494, 496—497 (нем.)
Сведения из эпохи средних веков (Европа). З. М.

42165. Из истории производства животного жира в России. Миркин Е., Мясная индустрия СССР, 1956, № 1, 63

42166. Исследования зависимости физических свойств стекла от состава в XVIII—XIX веках. Безбородов М. А., (Даследаванні залежнасці фізічных уласцівасцей шкла ад саставу ў XVIII—XIX стагоддзях. Бездародаў М. А.), Изв. АН БССР, 1954, № 5, 111—122 (русс.); Весці АН БССР, 1954, № 5, 106—116 (белорусс.)
О работах Ломоносова, Менделеева, А. Винкельмана и О. Шотта. Библ. 21 назв. Е. С.

42167. Ломоносов и вопросы механики. Котов В. Ф., Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1955, 5, 52—68

42168. Несколько слов о кристаллографии в трудах М. В. Ломоносова. Шафрановский И. И., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, **85**, № 1, 106—108
Поправки и уточнения в связи со статьей Т. Н. Агафоновой (РЖХим, 1954, 45958). Д. Т.

42169. Письмо в редакцию. Майлс (To the Editor. Miles Wyndham), J. Chem. Educ., 1953, **30**, № 9, 479 (англ.)
В связи со статьей Локкемана и Эспера (РЖХим, 1953, 8017) автор отмечает, что учебные хим. лаборатории появились около 1810 г.— за 15 лет до открытия лаборатории Либиха в Гиссене. Б. Б.

42170. К вопросу о приоритете русских ученых в синтезах с применением металлорганических соединений типа RMgX. Болдырев Б. Г., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, вып. 29, 3—6
О работах А. М. Бутлерова, А. М. Зайцева, Е. Е. Вагнера и Н. Гробовского в области цинкорганич. соединений. Библ. 10 назв. Д. Т.

42171. К 20-летию открытия искусственной радиоактивности. Ратнер А. П. (Douăzeci de ani de la descoperirea radioactivitătii artificiale. Ratner A. P.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1955, **9**, № 3, 5—9 (рум.)
Перевод. См. РЖХим, 1955, 51099.

42172. Пьер Кюри (К 50-летию со дня смерти). Соминский М. С., Физика в школе, 1956, № 2, 19—24

42173. 25 лет со дня смерти Н. А. Шилова.—, Вестн. АН СССР, 1956, **26**, № 3, 137—138
Краткий отчет о заседании, проведенном Отделением хим. наук и Институтом физ. химии АН СССР 26 декабря 1955 г. См. также РЖХим, 1956, 8929, 11963. Д. Т.

42174. Памяти профессора Н. А. Валяшко (1871—1955). Луцкий А. Е., Атрощенко В. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 289—294
Некролог. Приведен список научных трудов. См. также РЖХим, 1955, 54265. Д. Т.

42175. Глеб Пантелеймонович Миклухин.— Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 1, 126—128
Некролог Г. П. Миклухина (1912—1955), известного своими исследованиями механизмов органич. р-ций с помощью меченых атомов (Ин-т физ. химии АН УССР). Приведен список основных работ. Д. Т.

42176. Памяти проф. С. М. Прокошева. Ильин Г. С., Биохимия, 1956, **21**, № 1, 168
Некролог С. М. Прокошева (1905—1955), исследователя в области биохимии растений, зав. лабораторией Ин-та биохимии им. А. Н. Баха АН СССР. Д. Т.

42177. Некролог академика Иозефа Гануша. Илек (Posmrtná vzpomínka na akademika Josefa Hanuše. Jílek Ant.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 2, 83 (чеш.)

И. Ганущ (1872—1955) — видный чешский педагог и крупный исследователь в области аналитич. химии. А. Б.

42178. I. Пересмотр определений в области химии, строение веществ и преподавание общей и неорганической химии. II. Программа по общей и неорганической химии для теоретического (университетского или эквивалентного) курса, основанного на строении веществ. Баргальо (I. Una revisión de la conocimientos químicos, la estructura de las sustancias y la enseñanza de la Química General é inorgánica. II. Programa de Quimica General è inorgánica, basado en la estructura de las sustancias y destinado a un curso teórico, universitario e equivalente. Bargallo Modesto), Bol. Soc. quim. Peru, 1953, 9, № 1, 3—14; 15—29 (исп.)

42179. Методы улучшения подготовки химиков-технологов. Холло (Módszerek a technológiai oktatás megjavítására. Holló János), Budapesti műszaki egyetem mezögazd. kem. technol. tanszékének évk., 1952—1954 (1954), 5—17 (венг.; рез. русс., англ.)

Методическая статья. Рассматриваются вопросы профиля инженера, лекц. курсов, практич. занятий, производственной практики, дипломных работ. Д. Т.

42180. Обучение химиков в университете г. Киото. Кимура (京都大學に於ける化學教育．木村作治郎), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953, 6, № 7, 326—328 (япон.)

42181. Улучшение обучения в высших технических учебных заведениях Японии. Икэда (實業高校教育の振興・池田龜三郎), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953, 6, № 12, 621 (япон.)

42182. Лекции, читанные на курсах по технологии пищевых масел (Lectures of the 1953 Short Course on engineering aspects of processing edible oils), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1953, 30, № 11, 473—582 (англ.)

Краткосрочные курсы периодически организуются Американским о-вом химиков маслобойной пром-сти. Приведено изложение 20 лекций, прочитанных на курсах 1953 года (27—31 июля). Цифры указывают №№ страниц оригинала. Предисловие. Линдсей, Томсон (Lindsay J. D., Thomson Procter), 473. 1) Общий обзор технологич. процесса переработки семян и пищевых масел. Финчер (Fincher H. D.), 474—481. 2) Некоторые факторы, влияющие на процесс отжима хлопкового масла на гидравлич. прессах. Хиккокс (Hickox G. H.), 481—486. 3) История развития и новые усовершенствования процессов получения хлопкового масла на винтовых и шнековых прессах. Даннинг (Dunning J. W.), 486—492. 4) Процессы рафинации растительных масел. Терман, Маттиков (Thurman B. H., Mattikow Morris), 493—496. 5) Экстрагирование в системе жидкость — жидкость. Пратт (Pratt Thomas W.), 497—505. 6) Гидрогенизация жирных масел. Хьюз (Hughes J. P.), 506—515. 7) Дезодоризация. Уайт (White F. B.), 515—526. 8) Пластификация пищевых жиров. Джойнер (Joyner N. T.), 526—535. 9) Универсальный экстрактор (корзиночного типа). Хатчинс (Hutchins R. P.), 535—537. 10) Процесс экстрагирования растворителем в экстракторе иммерсионного типа. Мур (Moore W. Hunt), 538—539. 11) Статистич. методы и контроль качества. Томсон (Thomson Procter), 540—544. 12) Основная теория автоматич. регулирования. Бауден (Bowden C. W., Jr), 544—554. 13) Экономика процессов получения масла из хлопковых семян. Беккер, Мак-Каббин (Becker K. W., McCubbin Keator), 554—557. 14) Теплопередача. Хейуорд (Hayward James W.), 557—561. 15) Техника безопасности на хлопкомаслобойных заводах. Фри (Free E. B.), 561—563. 16) Современная практика водоподготовки в промышленности. Торнгрен (Thorngren Bert I.), 563—567. 17) Обработка и перемещение материалов в маслобойном произ-ве. Верко (Vercoe Carl S.), 567—570. 18) Коррозия и антикоррозионная защита на заводе. Ренч (Rench Joe), 571—574. 19) Фильтрация в промышленности жиров и масел. Рейшик (Rayshich A.), 575—578. 20) Насосы, их выбор и установка. Гаррис (Harris W. D.), 579—582 Д. Т.

42183. Демонстрационный опыт по парамагнетизму кислорода. Науман, Остер (Schauversuch zum Paramagnetismus des Sauerstoffs. Naumann A., Oster H.), Arch. techn. Messen, 1955, № 230, Zeitschriftenteil, 17—20 (нем.)

Описана установка, приведены конструктивный чертеж, схемы и фотографии. Явление «магнитного ветра», на котором основано действие большинства магнитных газоанализаторов на O_2, делается видимым благодаря добавлению к газу паров NH_4Cl; изображение циркулирующего потока проектируется на экран. В. Б.

42184. Определение кривой сублимации, кривой испарения и тройной точки. Смит, Костич (Sublimation curve, vaporization curve, and triple point determination. Smith Norman O., Costich Constance M.), J. Chem. Educ., 1954, 31, № 8, 421—422 (англ.)

Подробное описание прибора и методика проведения опытов в учебном практикуме. В. Ш.

42185. Проверка уравнения Гендерсона—Хассельбальха. Блэкуэлл, Фосдик (Verification of the Henderson-Hasselbalch equation. Blackwell R. Quentin, Fosdick Leonard S.), J. Chem. Educ., 1954, 31, № 3, 138 (англ.)

Описана лабораторная работа для студентов-биохимиков (определение pH буферных р-ров и сравнение с pH, вычисленным по ур-нию). А. С.

42186. Производственные экскурсии по химии с учащимися томских школ. Лейкина Б. Н., Уч. зап. Томского гос. пед. ин-та, 1954, 12, 195—212

42187. Аппарат для получения соляной кислоты, аммиака и других водных растворов газов. Кожников А. П. (製取鹽酸，氨和其他水溶氣體的裝置. А. П. 柯茹柯夫), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 10, 629—630 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 30915.

42188. Получение растворимых бариевых солей из сульфата бария. Саморуков В. Р., Химия в школе, 1954, № 4, 56; (由硫酸鋇製取可溶性鋇鹽. В. П. 薩摩如訶夫), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 6, 370 (кит.)

Чистые р-ры Ba-солей, а также $Ba(OH)_2$ получают восстановлением $BaSO_4$ (медицинского) до BaS нагреванием с крахмалом и обработкой к-той или водой. Д. Т.

42189. История японского химического реферативного журнала «Нихон кагаку соран». Фудзисэ (日本化學總覽のことども. 藤瀨新一郎), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem. 1953, 7, № 10, 35—40 (япон.)

42190. Быстрый рост научно-технической литературы и проблемы редактирования. Майатт (The technical editor's approach to an expanding literature. Myatt D. O.), Chemist, 1953, 30, № 3, 127—137 (англ.)

На примере журнала Industrial and Engineering Chemistry показано, какие мероприятия и редакционные усовершенствования осуществляются в наше время редакцией технич. журнала, чтобы сделать публикуемый материал, при всем его обилии, легко обозримым и доступным с наименьшей затратой труда и времени читателя. Д. Т.

42191 К. **Статистический справочник по химии.** (Chemical statistics handbook (formerly Chemical facts and figures). Washington, Manufact. chem. assoc. inc., 1955, 412 pp., 3 doll.) (англ.)

42192 К. **Основы химии. Изд. 6-е. Лурос** (Essentials of chemistry. 6th ed. Luros Gretchen O. Philadelphia, Lippincott; London, Pitman Med. Publ. Co., 1955, xx, 544 pp., ill., 40 sh.) (англ.)

42193 К. **Очерки общей химии. Часть 2. Атом, химическая связь, кристаллография, неорганические вещества. Ред. Франки, Раджьеро** (Appunti di chimica generale. 2 parte: atomica, legame chimico, cristallografia, inorganica. Red. Franchi L., Raggiero G.), Genova, Ed. tip. Fabiobooks, 1953, 315 p., 2300 L. ((итал.)

42194 К. **Очерки по истории химии в Армении. Казанджян Т. Т.** Ереван, Изд-во Ереванск. ун-та, 1955, 240 стр., илл., 9 р. 10 к.

42195 К. **Организация заводских химических лабораторий в металлургической промышленности.** [Учебное пособие для техникумов]. **Гапон И. И.,** Харьков, металлургиздат, 1955, 171 стр., илл., 5 р. 45 к.

42196 К. **Учебник общей химии** (Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Bukarest, Techn. Verl. , 1954, 325 p., il., 16, 65 lei (нем.)

42197 К. **Химия. Часть 1. Изд. 5-е перераб. Пецник** (Kémia. 1. r., 5 átd. kiad. Peczník János. Budapest, Mezögazd. Kiadó, 1955, 210 l., ill., 8 Ft) (венг.)

42198 К. **Химия. Часть 2. Пецник** (Kemia. 2 r. Peczník János. Budapest, Mezögazd Kiadó, 1954, 178 l., 6.50. Ft) (венг.)

42199 К. **Физика и химия. Для IV класса дополнительных курсов и современных колледжей. Эшар** (Physique et chimie, cours complémentaires et colléges modernes, classe de 4[e]. Echard R. Paris, Charles-Lavauzelle, 1953, 364 p., ill., 710 fr.) (франц.)

42200 К. **Неорганическая химия. Учебник для VII класса.** (Chimia neorganica. Manual pentru clasa VII. Bucureşti, Editura de stat didactică şi pedagogică, 1954, 150 p.) (рум.)

42201 К. **Химия. Для VII класса. Левицкий.** Перев. с польск. (Chémia. Pre 7. triedu. Lewicki Władysław. Z polsk. Warszava, Państw. Zakł. Wydawn. Szkol., 1955, 85, 1 nlb. s., 1.35 zł.) (словац.)

42202 К. **Химия для VIII класса общеобразовательной школы. Тртилек** (Chemie pro osmý postupný ročník všeobecne vzdělavacích škol. Trtílek Josef. Praha, SPN, 1954, 169 s. il., 4Kčs) (чеш.)

42203 К. **Химия. Учебник для VIII—X классов** (Chemie. Lehrbuch der VIII—X. Klasse. Bukarest, Staatsverl. didakt. und pädagog. Lit., 1954, 583 S., ill. (нем.)

42204 К. **Химия. Учебник для VIII—X классов** (Vegytan. Tankönyv a VIII—X osztály számára. Bukarest, Állami Tanügyi és Pedagóg. Könyvkiadó, 1954, 487 l., il. (венг.)

42205 К. **Химия для XI класса общеобразовательной школы. Ред. Тртилек** (Chemie pro jedenáctý postupny ročník všeobecné vzdělávacích škol., za red. Trtilka Josefa. Praha, SPN, 1954, 143, [16]s., il., 7,80 Kčs) (чеш.)

42206 К. **Общая и неорганическая химия для студентов фармацевтических учебных заведений. Кретсмар, Шмогрович** (Všeobecná a anorganická chémia pre poslucháčov farmácie. Krätsmar Juraj, Šmogrovič. Bratislava, SPN, 1955, 268 s., il., 21,40 Kčs) (словац.)

42207 К. **Агрохимическая химия. Неорганическая часть. Т. 2. Система элементов. Губачек, Штефль** (Zemědělská chemie. Část anorganická. Díl 2. (System prvků). Hubáček Jaromír, Štefl Miroslav. Praha, SPN, 1955, 413 s. il., 30,30 Kčs) (чеш.)

42208 К. **Лабораторный практикум по неорганической химии для промышленных техникумов. Часть 3. Фараго, Папп** (Szervetlen laboratóriumi gyakorlatok. Az ipari technikumok számára. 3 r. Faragó Lajos, Papp Tibor. Budapest, Müszaki Kiadó, 1955, 367 l., 6 Ft) (венг.)

42209 К. **Химия для 2-го курса техникумов общественного питания. Часть 2.** (Kémia a közétkeztetési technikum 2. oszt. számára. 2. r. Budapest, Tankönyvkiadó, 1953, 276 l.) (венг.)

См. также: Общие вопр. 42210, 42570, 42577, 42579, 43446; 13113Бх, 13117Бх, 13863Бх, 14036Бх. Период. система 42212, 42264, 42265. Вопр. классиф., номенкл., терминол. обознач., стандартизации 42373, 42556, 43049, 44582, 45331, 45833. История 44005, 44014, 44178, 44189, 44241, 44766, 45108, 45523. Персоналии 45400. Институты 42556, 42868, 43963, 44216, 45115, 45410, 45833. Конференции 42342, 42435, 42961, 43722, 43723, 44138, 45094, 45284, 45411, 45416; 13112Бх, 13128Бх, 13141Бх, 13860Бх. Уч. лит-ра: по хим. дисц. 42867, 42886—42888, 42933, 43480—42485, по технол. дисц. 43731, 43732, 45399, 45463. Справ. лит-ра 43486, 43739, 44905, 44906

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

42210. **Возможна ли новая интерпретация волновой механики? де Бройль** (Une interprétation nouvelle de la mécanique ondulatoire est-elle possible? Broglie L. de), Nuovo cimento, 1955, **1**, № 1, 37—50 (франц.; рез. итал.)

42211. **Коллективное описание систем из многих частиц (Обобщенная теория полей Хартри). Киносита, Намбу** (The Collective description of many-particle systems (a Generalized theory of Hartree fields). Kinoshita Toichiro, Nambu Yoichiro), Phys. Rev., 1954, **94**, № 3, 598—617 (англ.)
См. РЖФиз, 1955, 15674

42212. **Изучение периодической системы элементов. Лопес-Вигуэрас** (Estudio cuántico de los elementos. López Vigueras J.), Ion, 1954, **14**, № 159, 599—607 (исп.)
Элементарное рассмотрение периодической системы с точки зрения строения атома. А. Н.

42213. **Современное развитие исследований в области ультразвука. Ричардсон** (Recent developments in ultrasonics. Richardson E. G.), Sci. Progr., 1955, **43**, № 172, 606—615 (англ.)

АТОМНОЕ ЯДРО

42214. **Массы ядер с $Z \geqslant 40$. Буссетти** (Masse dei nuclei con $Z \geqslant 40$. Bussetti G.), Nuovo

cimento, 1955, **2**, № 6, 1301—1307 (итал.; рез. англ.)

Приведены значения масс ядер с $z \geqslant 40$, вычисленные по полуэмпирич. ф-ле капельной модели. Р. Ф.

42215. **Магнитный момент уровня Ta^{181} с энергией 480 *кэв*. Гер, Рюэчи, Шеррер** (Das magnetische Moment des 480 kV-Niveau von Ta^{181}. Heer Ernst, Rüetschi Rudolf, Scherrer Paul), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 11, 834—838; Diskuss., 838 (нем.)

С помощью невозмущенной функции корреляции γ-лучей из Ta^{181} от величины магнитного поля гиромагнитное отношение ядра Ta^{181}, возбужденного до E 480 *кэв*, найдено равным $g = 1{,}30 \pm 0{,}07$. В предположении, что спин ядра равен $^5/_2$, магнитный момент указанного уровня оказывается равным $(3{,}25 \pm 0{,}17)\ \mu_{яд}$. Р. Ф.

42216. **Распределение заряда и массы в ядрах. Миятаке, Гудман** (Observations on the charge and mass distributions in nuclei. Miyatake Osamu, Goodman Clark), Phys. Rev., 1955, 99, № 3, 1040—1042 (англ.)

42217. **Электронный захват Na^{22}. Аллен, Берчам, Чаккетт, Манди, Рисбек** (Electron capture in the dacay of sodium 22. Allen R. A., Burcham W. E., Chackett K. F., Munday G. L., Reasbeck P.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A 68**, № 8, 681—865 (англ.)

При помощи спектрографич. метода и 4П-счетчика Гейгера было установлено, что отношение электронного захвата к позитронному распаду равно $0{,}122 \pm \pm 0{,}010$. Л. Ш.

42218. **Долгоживущий изомер Al^{26}. Хандли, Лайон** (Long-lived isomer of Al^{26}. Handley T. H., Lyon W. S.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 3, 755—756 (англ.)

Долгоживущий Al^{26m} был выделен хим. способом из Al-мишеней, облученных 22,4 *Мэв* протонами в 86-дюймовом циклотроне. Основную часть излучения распада Al^{26} составляют позитроны с E $1{,}30 \pm 0{,}15$ *Мэв*, находящиеся в совпадении с γ-лучами с E 1,82 *Мэв*. Найдены также γ-излучения с E 0,717 и 2,91 *Мэв*. Г. С.

42219. **Короткоживущие радиоактивные изотопы P^{28} и Cl^{32}. Гласс, Дженсен, Ричардсон** (The short-lived radioisotopes P^{28} and Cl^{32}. Glass Neel W., Jensen Louis K., Richardson J., Reginald), Phys. Rev., 1953, **90**, № 2, 320 (англ.)

Исследовалась радиоактивность P^{28} и Cl^{32}. Cl^{32} испускает позитроны, а также γ-кванты с E $4{,}8 \pm \pm 0{,}2$ *Мэв*. $T_{1/2}$ Cl^{32} $0{,}306 \pm 0{,}004$ сек. P^{28} испускает позитроны и γ-лучи с E до 7 *Мэв*. $T_{1/2}$ P^{28} $0{,}280 \pm \pm 0{,}010$ сек. Порог р-ций $S^{32}(p, n)Cl^{32}$ $14{,}3 \pm 0{,}5$ *Мэв*, $Si^{28}(p, n)P^{28}$ $15{,}6 \pm 0{,}5$ *Мэв*. Найденные по значениям порогов массы изотопов равны $31{,}9963 \pm 0{,}0007$ ат. ед. массы для Cl^{32} и $28{,}0012 \pm 0{,}0007$ для P^{28}. Исследовалась также р-ция $Mg^{24}(p, n)Al^{24}$. Найдены γ-лучи с E $7{,}1 \pm 0{,}2$; $5{,}3 \pm 0{,}2$; $4{,}3 \pm 0{,}2$ и $2{,}9 \pm 0{,}2$ *Мэв*. Период полураспада Al^{24} равен $2{,}10 \pm 0{,}04$ сек. О. Б.

42220. **β^+-Распад V^{47}. Даниэль** (Der β^+-Zerfall des V^{47}. Daniel H.), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 11, 974—975 (нем.)

Изучен β^+-распад V^{47}. $T_{1/2}$ V^{47} найден равным 31 ± 1 мин. Верхняя граница β^+-спектра равна $1{,}89 \pm \pm 0{,}01$ *Мэв*. Предполагается, что параллельно с β^+-распадом имеет место *K*-захват. А. Б.

42221. **Данные о существовании 23-часового V^{53}. Шилайн, Уилкинсон, Дропеский, Шалл** (Evidence against the existence of 23-hour V^{53}. Sheline Raymond K., Wilkinson Joseph R., Dropesky Bruce J., Shull Theodore T.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 3, 1055 (англ.)

V^{53} был получен по трем различным р-циям. Исследовалось β- и γ-излучение V^{53}. Л. Ш.

42222. **Распад Co^{57}. Леммер, Сегарт, Грейс** (The decay of cobalt 57. Lemmer H. R., Segaert O. J. A., Grace M. A.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A 68**, № 8, 701—708 (англ.)

В результате исследования рентгеновского и γ-излучения Co^{57} при помощи люминесцентного и пропорционального счетчиков была установлена корреляция γ-лучей $E = 14{,}4 \pm 0{,}1$ *кэв* с γ-лучами 123 *кэв*. $T_{1/2}$ уровня с $E = 14$ *кэв* оказался равным $1{,}0 \pm \pm 0{,}1 \cdot 10^{-7}$ сек, а соответствующий коэфф. конверсии $\alpha_{полн} = 15 \pm 1$. Приведена предполагаемая схема распада Co^{57}. Л. Ш.

42223. **О возможности распада Cu^{59} путем *K*-захвата. Юаса, Ренар** (Sur la possibilité de désintégration par capture K du ^{59}Cu. Yuasa Tosiko, m-lle, Renard G. A.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 11, 889—890 (франц.)

Изучалось отношение (η) числа распадов путем *K*-захвата к числу β-распадов в случае Cu^{59}. Число *K*-захватов определялось по числу γ-квантов с *K*-оболочки (E 7,4 *кэв*), измеряемому при помощи пропорционального счетчика и 50-канального анализатора. Число β^+-частиц определялось при помощи отдельного счетчика. Показано, что существование изомера Cu^{59} маловероятно. И. Л.

42224. **Уровни энергии As^{75}. Шардт, Уэлкер** (Energy levels of As^{75}. Schardt A. W., Welker Ionan P.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 3, 810—824 (англ.)

Возбужденные уровни As^{75} исследовались с помощью схем распада Se^{75} и Ge^{75}. Коэфф. внутренней конверсии в As^{75} были получены с помощью спектрометра с магнитными линзами. Найдена мультипольность следующих переходов (энергия в *кэв*): 25,66 ($M1 + E2$); 81,97 ($E2$); 121 ($M1 + E2$); 136 ($M1 + E2$); 199 ($M1 + E2$); 265 ($M1 + E2$); 280 ($E2$); 305, 402 ($M1$). Конечные энергии β^--групп равны: 1,19; 0,98; 0,92; 0,72 и 0,55 *Мэв*. Предложена схема распада. Показано, что большинство уровней As^{75} имеют спин $^1/_2$ или $^3/_2$. Г. С.

42225. **Распад As^{70}, полученного бомбардировкой Cu ионами N^{14} Сау** (Decay of ^{70}As produced by ^{14}N bombardment of Cu. Souch A. E.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 8, 760—761 (англ.)

As^{70} с $T_{1/2}$ 47 ± 2 мин. получался по р-циям $Cu^{63}(N^{14}, 3p4n)As^{70}$ и $Cu^{65}(N^{14}, 3p2n)As^{70}$. β-Спектр As^{70}, исследованный при помощи β-спектрометра с полукруговой фокусировкой, оказался сложным с E_β $1{,}35 \pm 0{,}03$ и $2{,}45 \pm 0{,}04$ *Мэв*. При помощи люминесцентного γ-спектрометра обнаружено несколько γ-линий. Л. Ш.

42226. **γ-Излучение при распаде Ga^{67}. Ритйенс, Болд** (Gamma radiation in the decay of ^{67}Ga. Rietjens L. H. Th., Bold H. J. van den), Physica, 1955, **21**, № 9, 701—718 (англ.)

Схема уровней Zn^{67} получена методом совпадений. Найдены спины основного и возбужденных уровней Zn^{67}, получ. при распаде Ga^{67} под действием дейтронов. Г. С.

42227. **Распад Ge^{75m} (49 сек.), Ge^{77m} (52 сек.) и Ge^{77} (12 час.) Берсон, Джордон, Ле-Бланк** (Decay of $_{32}Ge^{75m}$ (49 sec), $_{32}Ge^{77m}$ (52 sec), and $_{32}Ge^{77}$ (12 hr). Burson S. B., Jordon W. C., Le-Blanc J. M.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 6, 1555—1562 (англ.)

Изучался распад Ge^{75} и Ge^{77}. Изотопы Ge^{75} и Ge^{77} получены облучением в реакторе (CP-3′) природного

и обогащенного Ge. $T_{1/2}$ Ge^{75m} (49 ± 2 сек.) $T_{1/2}$ Ge^{77m} 52 ± 2 сек. Изомерное состояние Ge^{77m} распадается по трем ветвям: изомерный переход на основное состояние Ge^{77} с испусканием γ-лучей 159 ± 3 *кэв*; β-переход ~2,7 *Мэв* на уровень 215 *кэв* As^{77}; β-переход ~2,9 *Мэв* в основное состояние As^{77}. При исследовании 12-часовой активности Ge^{77} обнаружено присутствие 18 групп γ-лучей. Предложена схема распада Ge^{77}, включающая метастабильное состояние Ge^{77} ($T_{1/2}$ 52 сек.) и девять возбужденных уровней As^{77}. В. Л.

42228. Исследование излучения $Zr^{95}+Nb^{95}$. Зарубин П. П., Изв. АН СССР, сер. физ., 1954, **18**, № 5, 563—579

Исследовалось излучение $Zr^{95}+Nb^{95}$. Граничные энергии парц. β^--спектров Zr^{95} оказались равными 250 ± 30, 364 ± 8, 404 ± 8, 900 ± 30 и 1130 ± 40 *кэв*, а относительные интенсивности 11, 53, 34, 0,9 и 0,4% соответственно. Установлена новая компонента $E_{гр}$ 404 *кэв*. Р. Ф.

42229. $T^1/_2$ иттрия-90. Маратхе (The half-life of yttrium-90. Marathe E. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C), **14**, № 7, B354—B355 (англ.)

Измерен $T_{1/2}$ Y^{90}, равный 64,8 часа. Р. Ф.

42230. Получение и идентификация долгоживущих изотопов Tc с массовыми числами 97, 98 и 99. Бойд, Сайтс, Ларсон, Балдок (Production and identification of long-lived technetium isotopes at masses 97, 98, and 99, Boyd G. E., Sites J. R., Larson Q. V., Baldock C. R.), Phys. Rev., 1955, 99, № 3, 1030—1031 (англ.)

При бомбардировке Mo протонами из циклотрона получены 3 долгоживущих изотопа Tc. Из существования максимумов на спектрограмме, соответствующих массовым числам 97, 98 и 99, следует большая величина $T_{1/2}$ для Tc^{98} и невозможность существования Tc^{100m} с большим $T_{1/2}$. Л. Д.

42231. Спин и магнитный момент 3,1-часового Cs^{134m}. Гудман, Уэкслер (Nuclear spin and magnetic moment of 3,1-hr Cs^{134m}. Goodman L. S. Wexler S.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 192—198 (англ.)

42232. Распад ^{159}Gd и ^{161}Tb. Барлуто, Баллини (Radioactivité de ^{159}Gd et ^{161}Tb. Barloutaud Roland, Ballini René), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 4, 389—301 (франц.)

42233. γ-Излучение и схема распада La^{140}. Архангельский Л. В., Джелепов Б. С., Жуковский Н. Н., Приходцева В. П., Хольнов Ю. В., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 3, 251—270

γ-Излучение La^{140} с $T_{1/2}$ 40,22 ± 0,02 часа изучается с помощью γ-спектрометра, использующего электроны отдачи. Предложена схема распада. Ю. Х.

42234. Распад Pm^{150}. Кистяковская-Фишер (Decay of Pm^{150}. Kistiakowsky Fischer Vera), Phys. Rev., 1954, **96**, № 6, 1549—1553 (англ.)

Приведены данные β-распада Pm^{150}, полученные при помощи сцинтилляционного γ-спектрометра. Pm^{150} получен бомбардировкой образца Nd_2O_5 (обогащенного Nd^{150}) протонами 9 *Мэв*. Наблюдены γ-линии с E 3,0; 2,6; 2,0; 1,67; 1,32; 1,17; 0,82; 0,43 и 0,34 *Мэв*. Изучены совпадения этих линий с β-излучением 2,01 и 3,00 *Мэв*. Предложена схема распада Pm^{150}. Показано, что для Nd^{150} $T_{1/2}$ 10^{18} лет. В. Л.

42235. Распад $_{64}Gd^{159}$. Марти (Sur la désintégration de $_{64}Gd^{159}$. Marty N.), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 4, 385—387 (франц.)

β Спектр $_{64}Gd^{159}$ оказался сложным с верхними границами 948 ± 10 *кэв* и 598 ± 8 *кэв*. Приведена предполагаемая схема распада $_{64}Gd^{159}$. Л. Ш.

42236. К вопросу о распаде Ta^{180}. Эберхардт, Гейсс, Ланг, Герр, Мерц (Zur Frage des Zerfalls von ^{180}Ta. Eberhardt P., Geiss J., Lang C., Herr W., Merz E.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 9—10, 796 (нем.)

42237. О схеме распада Ir^{192}. Грар, Данги, Франо (Contribution á l'étude du schéma de désintégration de^{192} Ir, Grard F., Danguy L., Franeau J.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 11, 839—843 (франц.)

С помощью спектрографа с двойной фокусировкой типа Зигбана — Свартхольма изучен спектр электронов внутренней конверсии и фотоэлектронов при конверсии γ-излучения Ir^{192} в Pb с целью определения точных значений энергии малоинтенсивных линий и выяснения их происхождения при β^--распаде $Ir^{192} \rightarrow Pt^{192}$ или K-захватном переходе $Ir^{192} \rightarrow Os^{192}$. Дана схема распада Ir^{192} в Pt^{192} и Os^{192} и приведены энергии γ-квантов, испускаемых, по данным авторов, при распаде Ir^{192}. Авторы указывают на возможность испускания позитронов или испуск. пар при распаде Ir^{192}. И .Л.

42238. γ-Спектр Ir^{192}. Глазунов М. П., Джелепов Б. С., Хольнов Ю. В., Изв. АН-СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 3, 294—295

γ-Излучение Ir^{192} исследовалось с помощью спектрометра, использующего электроны отдачи. Определены относительные интенсивности жестких γ-линий и групп неразрешенных прибором мягких γ-линий. Ю. Х.

42239. Изомеры Os^{190} и Ir^{190}. Атен, Фейфер, Стерк, Вапстра (The isomers of^{190} Os and^{190} Ir. Aten Junior A. H. W., De Feyfer G. D., Sterk M. I., Wapstra A. H.), Physica, 1955, **21**, № 9, 740—742 (англ.)

На основании результатов измерения γγ-совпадений и известных величин интенсивностей рентгеновых лучей, испускаемых при внутренней конверсии, построена схема распада Ir^{190m} с $T_{1/2}$ 3 час. Исследована также схема распада 10-минутного Os^{190m}, который является продуктом K-, L-, M-захватов и позитронного распада ядра Jr^{190m}. Б. Ш.

42240. Излучение Pt^{195}, Pt^{193} и Pt^{191}. Потнис, Мандевилл, Берлу (Radiations from Pt^{195}, Pt^{193}, and Pt^{191}. Potnis V. R., Mandeville C. E., Burlew John S.), J. Franklin Inst., 1955, **260**, № 3, 239 (англ.)

При помощи люминесцентного γ-спектрометра исследовалось излучение Pt^{195}, Pt^{193} и Pt^{191}. У Pt^{195} обнаружены γ-лучи с E_γ 31,99 и 130 *кэв*. У Pt^{193} обнаружены γ-лучи с E_γ 133 *кэв*. У Pt^{191} наблюдены рентгеновские и γ-лучи с E 130, 170, 220, 270, 355, 409, 539 и 620 *кэв*. Л. Ш.

42241. Радиоактивность Pt^{191} и Pt^{193m}. Суон, Портной, Хилл (Radioactivity of Pt^{191} and Pt^{193m}. Swan J. B., Portnoy W. M., Hill R. D.), Phys. Rev., 1953, **80**, № 2, 257—258 (англ.)

Исследовались активности Pt^{191} и Pt^{193} с $T_{1/2}$ 3,2 и 4,5 дней соответственно. Изучено γ-излучение, сопровождающее захват электрона Pt^{191}. Из величины $T_{1/2}$ для перехода с E 125 *кэв* и величин коэфф. конверсии следует, что этот переход можно отнести к типу $M4$. Г. С.

42242. γ-Излучение Au^{198}. Джелепов Б. С., Жуковский Н. Н., Приходцева В. П.,

Хольнов Ю. В., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19,** № 3, 271—276

γ-Спектр Au^{198} изучался с помощью магнитного спектрометра. Найдены γ-линии с E 412, 680 и 1088 *кэв* и интенсивностями 100; 1,14 ± 0,05 и 0,26 ± 0,02 соответственно. Приводится схема распада Au^{198}. γ-Кванты с E 680 и 412 *кэв* испускаются каскадно. Второе возбужденное состояние может также разряжаться путем прямого перехода в основное состояние с испусканием γ-лучей с E 1088 *кэв*. Ю. Х.

42243. **Сечение захвата тепловых нейтронов Au^{198} и период полураспада Au^{199}. Белл, Грехэм, Яфф** (The thermal neutron capture cross section of Au^{198} and the half-life of Au^{199}. Bell R. E., Graham R. L., Yaffe L.), Canad. J. Phys., 1955, **33,** № 8, 457—465 (англ.)

Была получена смесь изотопов Au^{198} и Au^{199} из р-ций Au^{197} (n, γ) Au^{198} (n, γ) Au^{199}. $T_{1/2}$ Au^{199} оказался равным 3,148 ± 0,010 дня. Исследование β-спектров образцов из смеси изотопов Au^{198} и Au^{199} и из чистого Au^{199} проводилось на β-спектрометре с магнитной линзой, описанном ранее (Bell R. E. и др., Canad. J. Phys., 1952, **30,** 35). Определено отношение активностей Au^{199} и Au^{198}. Определена также средняя величина сечения захвата Au^{198}, равная 26 000 ± 1200 *барн*. Л. Д.

42244. **Время жизни состояния Tl^{203} с E 279 кэв. Вард** (Lifetime of the 279-kevexcited state of Tl^{203}. Waard H. de), Phys. Rev., 1955, **99,** № 3, 1045—1046 (англ.)

$T_{1/2}$ состояния Tl^{203} с E 279 *кэв* измерялся методом совпадений и найден равным $(1{,}2 \pm 0{,}3)\cdot 10^{-10}$. В предположении, что переход с 279 *кэв* на 30% $M1$ и на 70% $E2$, парц. $T_{1/2}$ для этого распада равны: $(7{,}2 \pm 1{,}3)\cdot 10^{-10}$ и $(3{,}1 \pm 0{,}6)\cdot 10^{-10}$ соответственно. Эксперим. результаты указывают на $d_{5/2}$ и $S_{1/2}$ для уровня 279 *кэв* и основного уровня. Г. С.

42245. **К схеме распада ядра Bi^{214}. Риччи, Триверо** (Sullo schema di decadimento del ^{214}Bi (RaC). Ricci R. A., Trivero G.), Nuovo cimento, 1955, **2,** № 4, 745—759 (итал.; рез. англ.)

Исследован спектр Bi^{214}. Анализ спектра указывает на наличие перехода с E 2,56 *Мэв* в первое возбужденное состояние Po^{214}, а также на наличие других β-переходов с E соответственно 1,720 (относительная вероятность 7%), 1,44 (30%) и 1,03 *Мэв* (22%). Переходы с $E > 1$ *Мэв* несомненно существуют и относительная вероятность их, по данным авторов, должна равняться ~22%. На основании полученных результатов составлена схема β-превращения ядра Bi^{214}. Б. Ш.

42246. **Каскадные γ-лучи из$_{84}$ Po^{214} (RaC'). Роуленд** (Cascade Gamma rays from$_{84}$ Po^{214} (RaC'). Rowland R. E.), Phys. Rev., 1955, **99,** № 3, 757—759 (англ.)

С помощью сцинтилляционного спектрометра идентифицированы 7γ-каскадов из Po^{214}. γ-Лучи с E 0,77; 0,93; 1,12; 1,24; 1,38; 1,52 и 1,85 *Мэв* находятся в совпадении с 0,607 *Мэв* — переходом на основное состояние Po^{214}. Существует также слабый β-переход на уровень с E 0,607 *Мэв*. γ-Лучи с E 0,85; 1,77; 2,20 и 2,40 *Мэв* связаны с прямыми переходами на основное состояние. Г. С.

42247. **Распад RaD и возбужденное состояние RaE с 46,5 кэв. Льюис** (The decay of RaD and the 46,5 keV excited state of RaE. Lewis G. M.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68,** № 8, 735—740 (англ.)

Методом запаздывающих совпадений измерен $T_{1/2}$ возбужденного состояния с E 46,5 *кэв* изотопа RaE, образованного при β-распаде RaD. Исследование β-спектра RaD показало, что менее 5% всех β-распадов идет через метастабильные состояния. $T_{1/2}$ найден $< 3\cdot 10^{-9}$ сек. Г. С.

42248. **Радиоактивный распад Th^{232}. Пит, Росс** (Radioactive disintegration of Th^{232}. Peat S. W., Ross M. A. S.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68,** № 10, 923—925 (англ.)

С целью устранить расхождения в значениях энергии первого возбужденного уровня Ra^{228}, полученных при исследовании α-распада Th^{232}: (Albouy G., J. Phys. Radium, 1952, **13,** 309;, Dunlavey D. C., Seaborg G. T., Phys. Rev., 1952, **87,** 165) проведено новое исследование. Измерение велось путем анализа следов α-частиц и конверсионных электронов в ядерной эмульсии. Величина абс. интенсивности электронов конверсии согласуется с первой из цит. работ. Энергия возбуждения Ra^{228} найдена равной 60 ± 12 *кэв*. Г. С.

42249. **Характеристика распада U^{232}. Асаро, Перлман,** (Decay properties of U^{232}. Asaro Frank, Perlman I.), Phys. Rev., 1955, **99,** № 1, 37—41 (англ.)

При помощи α-спектрографа, люминесцентного γ-спектрометра и счетчиков было установлено, что в излучении U^{232} присутствуют α-группы с $E = 5{,}318$ *Мэв* (68%), 5,261 *Мэв* (32%) и 5,134 *Мэв* (0,32%); а также γ-лучи с $E = 57{,}9$ *кэв* (0,21%), 131 *кэв* (0,075%), 268 *кэв* (0,004%) и 326 *кэв* (0,004%). Период полураспада первого возбужденного уровня Th^{228} с $E = 58$ *кэв* оказался меньше 10 μ сек. Уровням приписаны значения спинов и четности. Л. Ш.

42250. **Захват электронов Am^{244} и полупериод спонтанного распада Pu^{244}. Филдс, Гиндлер, Харкнесс, Студьер, Хёйзенга, Фридман** (Electron capture decay of Am^{244} and the spontaneous fission half-life of Pu^{244}. Fields P. R., Gindler J. E., Harkness A. L., Studier M. H., Huizenga J. R., Friedman A. M.), Phys. Rev., 1955, **100,** № 1, 172—173 (англ.)

Отношение ветвей захвата электронов и β-излучения найдено равным 0,039±0,003%. Из результатов эксперимента получено значение $T_{1/2}$ для Pu^{244}, равное $(2{,}5 \pm 0{,}8)\cdot 10^{10}$ лет, что хорошо согласуется с $T_{1/2}$ $(1{,}5—2)\cdot 10^{10}$, полученным из экстраполяции кривой зависимости $\ln T_{1/2}$ от A. (РЖХим, 1956, 8966). Г. С.

42251. **Распад U^{232} (74 года). Шарф-Голдхабер, Матеосян, Харботл, Мак-Кьюэн** (Decay of U^{232} (74 yr). Scharff-Goldhaber Gertrude, Mateosian E. der, Harbottle G., McKeown M.), Phys. Rev., 1955, **99,** № 1, 180—183 (англ.)

При помощи люминесцентного γ-спектрометра исследовалось излучение U^{232} (74 года). Получено, что ротационные уровни типа 2+ и 4+ имеют E 60 *кэв* и 190 *кэв* соответственно. Третий уровень при E 330 *кэв*, повидимому, типа 1—. Л. Ш.

42252. **Изотоп 99^{254}. Харви, Томпсон, Чоппин, Гьорсо** (Nuclide 99^{254}. Harvey B. G., Thompson S. G., Choppin G. R., Ghiorso A.), Phys. Rev., 1955, **99,** № 1, 337 (англ.)

Проведенные исследования показали, что 99^{254} имеет два изомера. У долгоживущего изомера, испускающего α-частицы с E 6,44±0,01 *Мэв*, $T_{1/2}$ больше двух лет. У 99^{254} с $T_{1/2}$ 36 час. наблюдался β-распад и в значительно меньшей степени электронный захват. Л. Ш.

42253. **Мезон и мезонная теория. Далиц** (Meson phenomena and the meson theory. Dalitz R. H.), Progr. Nuclear. Phys., vol. 4, London, New York, 1955, 95—141 (англ.)

42254. **Тяжелые нестабильные частицы (гипероны и K-мезоны), Вайсенберг А. О.,** Успехи физ. наук 1955, **57,** № 3, 361—434

Обзор. Г. С.

42255. Некоторые вопросы теории деления ядра. Гейликман Б. Т. В сб.: Физические исследования. М., Изд-во АН СССР, 1955, 310—318

42256. Исследование уровней легких ядер методом магнитного анализа. Хромченко Л. М., Изв. АН СССР, сер. физ. 1955, 19, № 3, 277—293

С помощью магнитного спектрометра с фотографич. регистрацией анализировались заряженные частицы, возникающие в результате ядерных р-ций, под действием дейтронов с E 4,7 *мэв.* Мишени содержали ядра легких элементов — от Li до Si. Почти во всех случаях наблюдалась р-ция (d, p). Было зарегистрировано и определена энергия ~100 уровней C^{13}, O^{17}, Li^{7}, Li^{8}, B^{11}, B^{12}, Mg^{25}, Al^{29}, Si^{29}. Полученные результаты кратко рассматриваются с точки зрения оболочечной модели. Ю. Х.

42257. Деление тяжелых ядер нейтронами высокой энергии. Гольданский В. И., Тарумов Э. З., Пенькина В. С., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 6, 1027—1030

Исследовалось деление ядер U^{235} и U^{238} под действием нейтронов 120 и 380 *мэв*, функция возбуждения деления Bi в интервале 120—380 *Мэв* и деление ядер Th, Pb, Tl, Au, Pt, W нейтронами 380 *мэв.* Н. П.

42258. Определение абсолютного выхода Ba^{140} при делении U^{235} тепловыми нейтронами. Яффе, Тод, Мерритт, Хокингс, Браун, Бартоломью (Determination of the absolute fission yield of Ba^{140} in thermal neutron fission of U^{235}. Yaffe L., Thode H. G., Merritt W. F., Hawkings R. C., Brown F., Bartholomew Rosalie M.), Canad. J. Phys., 1954, **32**, № 11, 1017—1024 (англ.)

Абсолютный выход Ba^{140} при делении U^{235} тепловыми нейтронами найден равным 6,32 ± 0,24%. Скорость распада Ba^{140} определялась методом счета активности в 4 π-геометрии. $T_{1/2}$ La^{140} найден равным 40,31 ± 0,06 часа. Р. Ф.

42259. Развал дейтронов на H, T, He^3 и He^4. Хенкел, Перри, Смит (Breakup of deuterons on H, T, He^3 and He^4. Henkel R. L., Perry J. E., Jr, Smith R. K.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 3, 1050—1052 (англ.)

См. также: Элементар. частицы, атомное ядро 42348, 42350. Ядерная аппаратура 43623—43626. Радиактивные изотопы 42550—42554, 42556—42558

АТОМ

42260. Решения уравнения Томаса — Ферми при температурном возмущении. Гилварри, Пиблс (Solutions of the temperature-perturbed Thomas-Fermi equation. Gilvarry J. J., Peebles G. H.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 550—552 (англ.)

Уточнена и дополнена вычисленная в предыдущей работе (РЖХим, 1955, 48241) зависимость начального и граничного параметров χ_i' и χ_b температурного возмущения первого порядка атома Томаса — Ферми от радиуса атома x_b. Для вычисления дополнительных точек на кривых $\chi_i(x_b)$ и $\chi_b(x_b)$ использованы функции Томаса — Ферми, табулированные ранее (Slater J. C., Krutter H. M., Phys. Rev., 1935, **47**, 557). Приведены уточненные графики функций $\chi_i'(x_b)$ и $\chi_b(x_b)$, а также графики зависимости температурных возмущений термодинамич. характеристик атома Томаса — Ферми (выражающихся через χ_i' и χ_b) от радиуса атома. Уточнены также приближенные аналитич. выражения функций χ_i' и χ_b, предложенные ранее. Т. Р.

42261. Самосогласованное поле Фока в двухконфигурационном приближении для атома бора. Глембоцкий И. И., Кибартас В. В., Юцис А. П., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 5, 617—622

Приводятся результаты расчета в двухконфигурационном приближении $1s^2 2s^2 2p - 1s^2 2p^3$ полного потенциала T и радиального распределения вероятности нахождения электронов W для атома бора. Сравнение с результатами расчета в одноконфигурационном приближении показывает, что различие в T, и в функции W незначительно. Учет второй конфигурации всюду, за исключением малых r, несколько увеличивает экранирование электронами заряда ядра. Теоретич. значение энергии в результате учета конфигурации $1s^2 2p^3$ улучшается на 0,033 ат. ед. М. П.

42262. Самосогласованное поле Фока в трехконфигурационном приближении для атома бериллия. Кибартас В. В., Кавецкис В. И., Юцис А. П., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 5, 632—628

Показывается, что расчет по методу самосогласованного поля Фока в многоконфигурационном приближении практически сводится к решению обычных ур-ний Фока для основной конфигурации и к решению упрощенных двухконфигурационных ур-ний Фока для некоторых волновых функций учитываемых конфигураций. Рассматривается трехконфигурационное приближение $1s^2 2s^2 - 1s^2 2p^2 - 2s^2 2p^2$ для атома Be. Результаты расчета функции полного потенциала и радиального распределения вероятности незначительно отличаются от результатов расчета в одноконфигурационном приближении. Учет трех конфигураций улучшает значение энергии на 0,064 ат. ед. М. П.

42263. Вычисление уровней энергии валентного электрона атома натрия. Симонс (Calculation of energy levels of the valence electron in sodium. Simons Lennart), Comment. phys.-math., 1955, **17**, № 7, 10 (англ.)

Предлагается метод нахождения собственных значений и собственных функций ур-ния для валентного электрона одновалентного атома, близкий к обычно применяющемуся при расчетах методу самосогласованного поля. Автор отмечает, что использование в случае атома Na потенциала экранирования, полученного Прокофьевым полуэмпирич. методом, приводит к лучшим результатам для энергетич. уровней валентного электрона, чем использование теоретич. потенциала Хартри-Фока. М. П.

42264. Система атомов. Майтак Г. П., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 10, 1829—1843

Составлена таблица «система атомов». Особенностью таблицы по сравнению с ранее построенными является разделение атомов на два типа: с четным и нечетным Z. В полосе атомов с четным Z устойчивые атомы образуют сплошное поле, а в полосе с нечетным Z отдельные устойчивые атомы и небольшие группы их отделены радиоактивными атомами. Выявлены и другие различия (границы устойчивых и β-радиоактивных атомов, распространенность устойчивых атомов, дефекты масс атомных ядер). Атомы с четным Z, свойства которых отклоняются от общих закономерностей, по группам и рядам таблицы образуют зоны упрочения. Центральные части зон упрочения выражаются общим ур-нием $Z + N \approx \text{const}$. Отмечается связь зон упрочения (которые, возможно, связаны друг с другом ответвлениями) с периодичностью в системе Д. И. Менделеева. Э. Т.

42265. О аномалиях атомных весов в периодической системе Д. И. Менделеева. Майтак Г. П., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 11, 2017—2023

На основе «системы атомов», составленной автором, и понятия зоны упрочения (см. пред. реф.) рассмотрены отклонения от равномерного увеличения атомных весов элементов в порядке размещения их в периодической системе Д. И. Менделеева. Сделан вывод, что аномалии и отклонения только подтверждают фундаментальное значение атомных весов в периодической системе. А. С.

42266. Современные вопросы атомной спектроскопии. Ричль (Az atomspektroszkópia időszerű kérdései. Ritschl R.), Magyar tud akad. musz. tud. oszt. közl., 1955, **16**, № 2-4, 353—363 (венг.)

Дан краткий обзор по основным теоретич. и эксперим. достижениям атомной спектроскопии. Рассмотрены вопросы спектроскопич. техники, а именно: источники света, интерферометры, приготовление решеток спектрографа, измерение интенсивности света и методы радиоспектроскопии. Коротко упомянуто об использовании спектроскопич. методов в определении эталона длины, в хим. анализе. Указано на те выводы о структуре атома и ядра, которые получены из данных по тонкой и сверхтонкой структуры оптич. спектра, а также методом магнитного резонанса. Р. З.

42267. Основные первичные процессы в газовых разрядах. Месси (Fundamental primari processes in gaseous discharges. Massey H. S. W.), Appl. Scient. Res., 1955, **B5**, № 1-4, 1—9 (англ.)

Обзор. Н. Я.

42268. Новые измерения функций возбуждения. Смит, Йонгериус (Renewed measurement of excitation functions. Smit J. A., Jongerius H. M.), Appl. Scient. Res., 1955, **B5**, № 1—4, 59—62 (англ.)

Определены функции возбуждения для различных линий ртути и полученные функции сравниваются с функциями возбуждения, полученными другими исследователями. Для линии 5461 А функция возбуждения имеет 4 максимума. Функции возбуждения для линий 4047, 4078, 4358 и 4916 А также имеют более одного максимума. Н. Я.

42269. Об уровнях p^2-конфигурации в дуговом спектре Zn, Cd и Hg. Гартон, Раджаратнам (On the levels of the p^2-configuration in the arc spectra of Zn, Cd and Hg. Garton W. R. S., Rajaratnam A.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 12, 1107—1112 (англ.)

Наблюдая дуговой спектр Zn, Cd и Hg в области 1700—2300 А, авторы обнаружили уширенный автоионизацией уровень $p^{2\,3}P_2$ в Zn, Cd и Hg. Отмечается, что к наблюдению этого уровня в спектре Hg надо относится с некоторым недоверием. Изучен контур линии Cd 2212 А и по измеренной полуширине $\Delta\nu = 176{,}1$ *см*$^{-1}$ вычислена величина вероятности автоионизации для $p^{2\,3}P_2$ уровня $3{,}32 \cdot 10^{13}$ сек$^{-1}$. Авторы считают, что положение уровня $p^{2\,3}P_0$, интерпретированного ранее, не соответствует действительности. Н. Я.

42270. Исследование формы и ширины спектральных линий в электрической дуге постоянного тока. Китаева В. Ф., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 27—28

Исследовались форма и ширина спектральных линий, обладающих квадратичным эффектом Штарка. Проведены измерения формы и ширины для линий: Na 6160,7; 5153,6; 4752; 5890; 4982,8 А и Tl 5350 А. Среди линий Na наиболее широкими оказались линии диффузной серии (для λ 4982,8 А полуширина 0,5 А), наиболее узка резонансная линия. С ростом номера члена серии ширина спектральных линий одной серии возрастает. Эксперим. данные сопоставлены с теор. рассчитанными. Сделан вывод, что форма наиболее узких линий определяется эффектом Допплера и лоренцовскими соударениями с нейтр. частицами, а форма широких линий существенно зависит от электрич. поля плазмы создаваемого электронами и ионами. Н. П.

42271. Метод перезаселения уровней сверхтонкой структуры основных состояний натрия. Букка (Eine Methode der Umbesetzung der Hyperfeinstrukturterme des Natrium-Grundzustandes. Bucka Hans), Z. Phys., 1955, **141**, № 1/2, 49—58 (нем.)

Описан метод перезаселения уровней сверхтонкой структуры основного состояния. Метод основан на освещении атомов Na допплеровски смещенным светом от D-линий Na; причем смещение равно половине величины сверхтонкого расщепления основного уровня, и в соответствии с этим возбуждается только один из сверхтонких уровней. Изменения в заселенности обнаруживаются изменениями интенсивности резонансного излучения. Н. Я.

42272. Зависимость соотношения интенсивностей двух изотопических линий от относительной концентрации изотопов. Стриганов А. Р., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 12, 1476—1482

Теоретически рассматривается связь относительной интенсивности двух изотопич. линий с конц-ией изотопов в применении к изотопному спектральному анализу. При отсутствии самопоглощения в случае средних и тяжелых элементов $I_1 / I_2 = C_1 / C_2$, где I — интенсивность линий, C — конц-ия изотопа. В случае легких элементов градуировочный график $[\lg (C_1 / C_2), \lg (I_1 / I_2)]$ смещается в результате различного допплеровского уширения у линий разных изотопов и различия некоторых др. физ. свойств изотопов. Это смещение может быть оценено теор. и найдено эксперим. Для получения надежных результатов изотопного спектрального анализа необходима эталонировка для установления фактич. зависимости между I_1 / I_2 и C_1 / C_2. А. Г.

42273. Об изотопном смещении в спектре Cu I. Вагнер (Zur Isotopieverschiebung im Cu I-spektrum. Wagner Siegfried), Z. Phys., 1955, **141**, № 1—2, 122—145 (нем.)

На эталоне Фабри — Перо исследовано изотопическое смещение в спектре CuI, полученном при возбуждении чистых образцов изотопов Cu^{63} и Cu^{65}. Смещение составляет в среднем $+20 \cdot 10^{-3}$ *см*$^{-1}$ для резонансных линий $3d^{10}\,4s\,(^2S_{1/2}) \rightarrow 3d^{10}\,4p\,(^2P^{\circ}_{1/2,\,3/2})$ и 12 линий переходов $3d^9\,4s\,(m^2D_{3/2,\,5/2}) \rightarrow 3d^9\,4s\,4p$; $+74 \cdot 10^{-3}$ *см*$^{-1}$ для интеркомбинационных переходов $m^2D_{3/2,\,5/2} \rightarrow 4p\,^2P^{\bullet}_{1/2,\,3/2}$ (или $5p^2\,P^{\circ}$ и $-28 \cdot 10^{-3}$ *см*$^{-1}$ для интеркомбинационных переходов $3d^{10}\,4s\,(^2S_{1/2}) \rightarrow 3d^9\,4s\,4p \times (z^4\,P^0_{1/2,\,3/2})$. Полученные данные находятся в согласии с теорией и укладываются в единую схему. Отмечается отличие изотопич. смещения термов замкнутой конфигурации $3d^{10}\,nl$ от изотопич. смещения термов конфигураций $3d^9\,4s^2$ или $3d^9\,4s\,4p$, что объясняется влиянием эффекта связи электронов и движением ядра. Эффект связи для термов в конфигурациях, содержащих $3d^{10}$-электроны, больше, чем у термов конфигураций, содержащих $3d^9$-электроны. Теоретич. расчеты показывают, что эта разница может быть лишь частично объяснена отсутствием одного $3d$-электрона у последних, в основном будучи обусловленной дополнительной связью типа $[3d\,2p]$ и $[3d\,3p]$. В. А.

[МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ]

42274. Представление ошибки с помощью потенциала и решение уравнения Шредингера последова-

тельными приближениями. Лафорг (Représentation de l'erreur par un potentiel et solution itérative de l'équation de Schrödinger. Laforgue Alexandre), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 9, 1033—1035 (франц.)

Вводится фиктивный потенциал V, называемый потенциалом ошибок, который в сумме с действительным потенциалом V задает точное решение E и ψ (ψ описывает атомные орбиты). V задается соотношением: $(H+V)\psi = E\psi$, где $E = \int \psi^* H \psi \, d\tau$ (H — гамильтониан). Волновая функция ψ может быть симметрична или антисимметрична относительно электронов; V задается симметричной функцией. Для $(\psi_j E_j)$, соответствующих различным состояниям, V_j не совпадают. Наблюдаемая величина выражается через скалярный квадрат потенциала ошибки: $A = \int \psi^* \mathfrak{A} \psi \, d\tau$, где $\mathfrak{A} = V^* V$. Если ограничить V по модулю $|V| < \varepsilon$, то $\delta E < \sqrt{A} < \varepsilon$. Аналогичные рассуждения проводятся для ψ в пространстве конфигураций. Если ψ_i описывают различные состояния, можно применить теорию возмущений. Потенциал возмущения равен $-\lambda V_k$. Находится первое и второе приближения. Г. С.

42275. Ван-дер-ваальсова энергия двух атомов гелия. Хауэлл (The van der Waals enegry of two helium atoms. Howell K. M.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 8, 705—710 (англ.)

Выводится ф-ла для энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия двух атомов гелия без учета обменных членов. Ф-ла выводится при помощи теории возмущений второго порядка. В качестве возмущения выбираются энергия взаимодействия двух атомов V. Невозмущенная функция Ψ_0 берется в виде: $\Psi_0 = (k^6/\pi^2) \times \exp[-k(r_{a1} + r_{a2} + r_{b3} + r_{b4})]$, где r_{ai} или r_{bi} — расстояния электрона i от ядра a или b соответственно. Невозмущенная энергия E_0 берется из работы Хюлероса (Hylleraas E. A., Z. Phys., 1929, **54**, 347). Для нахождения суммы поправок первого и второго порядка к энергии используется ф-ла Маргенау (Margenau H., Revs. Mod. Phys., 1939, **11**, 1). В предыдущих работах для расчетов возмущение V раскладывалось в ряд по обратным степеням межъядерного расстояния R, что приводило к асимптотич. ф-лам. В данной работе такое разложение не производилось, так как величина r_{12} рассматривалась как переменная интегрирования. Полученная зависимость ΔE от R справедлива для всех значений R. При малых R $\Delta E \to 4/R - {}^{11}/_{2}\,k + 5783\,k^2/432\,E_0$ при $R \to 0$; при больших R $\Delta E \sim 1/E_0 \times (24/k^4 R^6 + 540/k^6 R^8 + 15750/k^8 R^{10} + \ldots)$. И. А.

42276. Дипольный момент и электронная структура HF. II. Нагахара, Саваи (HF分子の電子構造と電氣的双極子能率について.II.永原茂,澤井喜作), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 86, 28—43 (япон.)

Дипольный момент основного состояния молекулы HF вычисляется с помощью волновой функции метода Гейтлера-Лондона, учитывающей гомеополярные и ионные структуры. Рассматриваются четыре электрона на s, p-гибридных орбитах: два из них являются связывающими электронами, другие образуют неподеленную пару. Волновая функция основного состояния записывается в виде: $\Phi = \varphi_1(1)\varphi_1(2)(1/\sqrt{N})[\{\varphi_2(3)h(4) + \varphi_2(4)h(3)\} + \lambda\varphi_2(3)\varphi_2(4) + \lambda_1 h(3)h(4)]$, где $\varphi_1 = (1-a)^{1/2} s - a^{1/2} z$ гибридная орбита неподеленной пары, $\varphi_2 = a^{1/2} s + (1-a)^{1/2} z$ гибридная орбита атома F, входящая в функцию связи; h — $1s$ орбита атома H; z и s—$2p_z$ и $2s$ атомные орбиты фтора. Параметру гибридизации a придавались значения от 0,0 до 1,0 с интервалом 0,1. Коэфф. λ при ионном члене принимался равным —1,0; 0,0; 1,0. Минимум энергии E достигается при $a = 0{,}6$ и значениях λ в интервале 0—1. Ниже приведены значения E (в ридбергах) и дипольного момента μ (в D) в зависимости от значений λ: $\lambda = 0$, —4,840, 1,62; $\lambda = -{}^{1}/_{3}$, —5,316, 1,12; $\lambda = -{}^{1}/_{2}$, —5,317, 0,86, $\lambda = -1$, $-3{,}493_2$, 0,80. Авторы заключают, что вклад пары неподеленных электронов в дипольный момент HF сравнительно велик, а степень ионности меньше, чем обычно полагают. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 38641. М. А.

42277. Приведение матриц специального вида. Приложение к химии. Гуарне (Reduction d'un type particulier de matrices: application à la chimie. Gouarné René), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 17, 1141—1143 (франц.)

Автор отмечает, что задача диагонализации n-симметричных $(np+m)$-рядных матриц (1) приводится к задаче диагнолизации $(p+m)$-рядной матрицы (2) и p-рядных матриц (3):

$$\Gamma = \begin{vmatrix} A_1, A_2 & \ldots & A_n & B \\ A_n, A_1 & \ldots & A_{n-1} & B \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ A_2\, A_3 & \ldots & A_1 & B \\ D\; D & \ldots & D & C \end{vmatrix} \quad (1), \qquad \Delta = \begin{Vmatrix} nS_n & nB \\ nD & C \end{Vmatrix} \quad (2),$$

$$S_k = A_1 + A_2\omega_k + \ldots + A_n\omega_k^{n-1}; \; k=1, 2 \ldots n-1;$$
$$\omega_k = \exp(2\pi i k|n) \qquad (3).$$

Здесь $A_1, A_2 \ldots A_n$ — p-рядные матрицы, C — m-рядная матрица; B — матрица, имеющая p строк и m столбцов; D — матрица, имеющая m строк и p столбцов. Даны ф-лы, выражающие компоненты собственных векторов матрицы Γ через компоненты собственных векторов матриц S_k и Δ. n-Симметричные матрицы встречаются при изучении физ. систем, обладающих симметрией n-го порядка. В качестве примера рассмотрена матрица энергии системы, состоящей из центрального цикла с $2n$ сопряженными связями, который аннелирован с n другими m-членными сопряженными циклами, так что каждая линия аннелирования находится между двумя свободными связями центрального цикла. Расчет системы производится по методу молекулярных орбит в приближении ЛКАО. М. А.

42278. Вычисление потенциалов ионизации. Франклин (Calculation of ionization potentials. Franklin J. L.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 8, 1304—1311 (англ.)

Ранее предложенный метод эквивалентных орбит (Hall G. G., Proc. Roy. Soc. (London), 1951, **205 A**, 541) применен для вычисления потенциалов ионизации (см. РЖХим, 1953, 6050). Идея метода заключается в отыскании корней ур-ния $e_{mn} - E\delta_{mn} = 0$, где m и n относятся к различным связям; низший корень ур-ния отождествляется с потенциалом ионизации. Для упрощения расчета автор заменяет отдельные группы в молекуле так называемыми объединенными атомами (напр., $CH_3 \equiv F$, $CH_2 \equiv O$, $CH \equiv N$ и т. д.) и учитывает взаимодействие только соседних групп. Параметры взаимодействия для родственных групп (CH, CH_2, CH_3) принимаются одинаковыми и определяются эмпирически из имеющихся данных по потенциалам ионизации. Предложенным методом вычислены потенциалы ионизации ряда парафинов, циклопарафинов, галогеналкилов, альдегидов, кетонов, карбоновых к-т, спиртов, эфиров, аминов, олефинов, полиенов, циклоолефинов и производных бензола. Вычисленные значения потенциалов ионизации за редкими исключениями согласуются с эксперим. данными в пределах 0,1—0,2 *эв*. На результатах расчета мало сказы-

вается то обстоятельство, что конфигурация многих расмотренных молекул не плоская. В. А.

42279. Двоесвязность сопряженных связей углерод—хлор. Берсон (Double-bond character of conjugated carbon-chlorine bonds. Bersohn R.), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 12, 2078—2083 (англ.)

Обычный метод МО применен для исследования связи C — Cl в хлорпроизводных с сопряженными связями. Учитывались по одному π-электрону каждого атома C и два π-электрона атома Cl. За меру сопряжения связи C — Cl принята убыль заряда у атома хлора $\rho = 2 - q_{Cl}$, где q_{Cl} — плотность заряда у атома Cl. В качестве волновых функций нулевого приближения взяты функции сопряженной системы (без C — Cl), получающиеся при расчете методом МО. При учете в следующем приближении взаимодействия сопряженной системы с C — Cl кулоновский интеграл α_{Cl} был принят равным $\alpha_C + (x_{Cl} - x_C)\beta_C$, где α_C и β_C — соответственно кулоновский и резонансный интегралы атома C, $x_{Cl} - x_C$ разница электроотрицательностей Cl и C. Величина β_{CCl} принята равной $\lambda\beta_C$, где $\lambda = \sim 1/3$. Для ρ получено выражение $\rho = 2\lambda^2 \Sigma \times [\,|c_{ri}|^2 \beta^2 / (\alpha_{Cl} - \alpha_C + \varepsilon_i)^2]$, где c_{ri} — коэфф. при атомной функции r-го атома C в i-ой МО, ε_i — соответствующая энергия. Суммирование производится по всем незанятым уровням системы. Аналогичным методом рассмотрены также полихлорзамещенные системы и получены соответствующие выражения для ρ. Учитывая, что сопряжение C — Cl с остатком молекулы нарушает осевую симметрию связи C — Cl, автор связывает отклонение связи C — Cl от осевой симметрии $\eta = [(\partial^2 V / \partial x^2)_0 - (\partial^2 V / \partial y^2)_0] / (\partial^2 V / \partial z^2)_0$ с квадрупольной резонансной частотой ν и получает выражение $\eta = {}^3/_4\, 109{,}6\, \rho / \nu$, допускающее сопоставление расчетных данных с эксперим. Такое сопоставление сделано для ряда хлорзамещенных олефинов, моно- и полициклич. ароматич. углеводородов, для хлорангидридов и хлорзамещенных производных бензола, содержащих различные функциональные группы. Найдено, что степень двоесвязности связи C — Cl достигает до 10—15% в хлорангидридах, что объясняется сродством к электрону атома кислорода, а в некоторых случаях до 18% (хлоранил). В производных бензола электронодонорные группы (OH, NH_2), расположенные в орто- и пара-положении, уменьшают ρ, а электроноакцепторные группы (CHO, NO_2) увеличивают ρ. Полученные данные позволяют понять ряд других особенностей связи C — Cl в сопряженных системах, а именно, меньшее значение дипольного момента по сравнению с соответствующими алкилхлоридами и укороченное расстояние C — Cl. Описанный метод может быть применен также для исследования особенностей взаимодействия связей C — Br и C — J в сопряженных системах. В. А.

42280. Электронная структура сопряженных соединений серы. I. Тиофен и изотионафтен. Хир (The electronic structure of conjugated sulfur compounds. I. Thiophene and isothianaphthene. Heer Joseph de), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, N 19, 4802—4806 (англ.)

При помощи ранее предложенной модификации метода молекулярных орбит (Longuet-Higgins H. C., Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 173) рассчитаны порядки связей, свободные валентности и самополяризуемости различных центров в тиофене (I) и изотионафтене (II). Полученные данные сопоставляются с соответствующими величинами для бензола, бутадиена, нафталина и антрацена. Найдено, что в то время как значения свободных валентностей для α-центров I и II являются промежуточными, соответственно, между бензолом и нафталином, с одной стороны, и нафталином и антраценом, с другой (будучи в обоих случаях по величине ближе к первым двум названным молекулам), значения самополяризуемостей указанных центров совпадают по величине с соответствующими значениями для α-центров нафталина и антрацена. Такая аномалия не имеет места для β-центров I и II и для более далеких центров в II. Полученные данные объясняют ранее замеченные различия в гомолитической и гетеролитической реакционных способностях α- и β-центров рассматриваемых молекул (РЖХим, 1954, 48062, 48063; 1956, 3884), если учесть, что гомолитич. реакционная способность определяется главным образом свободной валентностью реакционного центра, а гетеролитическая — величиной самополяризуемости. В. А.

42281. Сверхсопряжение. I. Общая теория и ее применение к расчетам по простому методу МО-ЛКАО. II. Электронная структура и энергия сопряжения алкилпроизводных бензола. Ихая (Hyperconjugation. I. General theory and its applications to simple LCAO MO calculations. II. The electronic structures and conjugation energies of alkylbenzenes. I'haya Yasumasa), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 5, 369—376; 377—381 (англ.)

I. Развита теория сверхсопряжения в применении к расчету электронной структуры метил- и этилпроизводных ацетилена и бензола простым методом ЛКАО с использованием эмпирич. значений параметров. Принято: $\beta_{rs} = (S_{rs} / S)_\beta \equiv \rho_{rs}\beta$; для всех атомов C кулоновские интегралы равны α, за исключением атома C, соседнего с квазиатомом H_3 (или H_2). Для квазиатома H_3 (или H_2) $C = \alpha + \lambda_1\beta$, а для соседнего с ним атома C $C = \alpha + \lambda_2\beta$. Интегралы β, S, и α взяты из расчета бензола. Считая, что квазиатом H_2 имеет одну π-орбиту (типа π_x), а квазиатом H_2 — две π-орбиты (типов π_x и π_y), рассмотрены молекулы метилацетилена (I) и этилацетилена (II). В I имеется восемь делокализованных π-орбит, сопряженных в двух измерениях: сопряжение распространяется на π_x- и π_y-орбиты трех атомов C и квазиатома H_3. В II, имеющем десять делокализованных π-электронов, π_x-сопряжение распространяется на шесть π_x-орбит: на четыре π_x-орбиты атомов C и на две π_x-орбиты квазиатомов H_3 и H_2, а π_y-сопряжение включает три π_y-орбиты атомов C и одну орбиту типа π_y, составленную из орбит квазиатома H и атома C, входящего в метильную группу: $\Phi_y = N\{2 \times 2te\sigma - (\psi_a + \psi_b) / (2 + 2S)^{1/2}\}$, где $2te\sigma$ — тетраэдрич. орбита атома C, входящего в метильную группу, ψ_a и ψ_b — орбиты атомов H_a и H_b в квазиатоме H_2, S — их интеграл неортогональности. Использованы значения параметров: для I $\lambda_1 = -0{,}5$, $\lambda_2 = -0{,}1$, $\rho_{12} = 2{,}92$, $\rho_{23} = 0{,}879$, (при $C_2 - C_3$ 1,469 A), $\rho_{34} = 1{,}356$, (при 1,205 A); для II $\lambda_1 = -0{,}5$, $\lambda_2 = -0{,}1$, $\rho_{12} = 2{,}92$, $\rho_{24} = 0{,}834$ (при 1,50 A), $\rho_{45} = 0{,}879$ (при 1,47 A), $\rho_{56} = 1{,}356$, $\rho^* = 2{,}35$, ρ^* характеризует неортогональность орбиты Φ_y и π_y-орбиты ближайшего атома C. На диаграмме приведена нумерация атомов, вычисленное распределение заряда π-электронов и вычисленные порядки π-электронных связей: *a* в I, с учетом сверхсопряжения обоих типов (π_x и π_y); *b* в II, учтено только π_x-сверхсопряжение, *c* в II, учтено только π_y-сверхсопряжение. Ось $x \perp$ к плоскости диаграммы (см. стр. 11). Из зависимости «порядок связи—длина связи» (Coulson C. A., Proc. Roy. Soc., 1951, A207, 91) найдены длины связей для I в согласии с опытом. Вычислены энергии молекулярных орбит и дипольные моменты μ, обусловленные смещением π-электронов от алкильных

групп к углеродным атомам ацетилена. Для I $\mu = 0,727\ D$, для II $\mu = 0,783\ D$. Этим же методом с использованием тех же значений эмпирич. параметров, произведен расчет молекул толуола и этилбензола.

(a) $\overset{+0,1436}{\underset{(1)}{H_3}} - \overset{-0,1300}{\underset{(2)}{C}} \underset{0,4041}{\text{———}} \overset{+0,0080}{\underset{(3)}{C}} \underset{1,9586}{\text{———}} \overset{-0,0216}{\underset{(4)}{CH}}$;

(b) $\overset{+0,0510}{\underset{(1)}{H_3}} - \overset{-0,0525}{\underset{(2)}{C}} \underset{0,1452}{\text{———}} \overset{-0,0830}{\underset{(4)}{C}} \underset{0,2074}{\text{———}} \overset{+0,0050}{\underset{(5)}{C}} \underset{0,9581}{\text{———}} \overset{-0,0146}{\underset{(6)}{CH}}$, C(4) — $\overset{+0,0940}{\underset{(3)}{H_2}}$

(c) $\overset{+0,0704}{\underset{(1)}{(CH_3, H_2)}} - \overset{-0,0618}{\underset{(2)}{C}} \underset{0,2164}{\text{———}} \overset{+0,0037}{\underset{(3)}{C}} \underset{0,9816}{\text{———}} \overset{-0,0123}{\underset{(4)}{CH}}$.

Эффективные числа сопряженных π-электронов приняты равными соответственно восьми и десяти. Вычислены энергии молекулярных орбит и μ π-электронов. Найдено численное значение смещения в длинноволновую сторону при введении алкила и изменения интенсивности полосы 0—0 в близких УФ-спектрах поглощения рассматриваемых молекул. Для относительного смещения средней частоты ν полосы 0—0 толуола по сравнению со средней частотой ($\nu' = -2\beta / h$) полосы 0—0 в спектре поглощения бензола получено выражение: $(\nu - \nu')/\nu = 1 + (\varepsilon_5 + \varepsilon_4 - \varepsilon_3 - \varepsilon_2) / 4\beta$, где ε_j — энергия j-й молекулярной орбиты толуола. Приведены полученные автором спектры поглощения толуола, этилбензола, изопропилбензола и *трет*-бутилбензола в близкой УФ-области.

II. По эмпирич. методу ЛКАО с учетом интегралов неортогональности соседних атомных орбит произведены более детальные, чем в сообщении *I*, расчеты электронной структуры и энергии сопряжения толуола (I), этилбензола (II) и *трет*-бутилбензола (III). Автор считает, что *трет*-бутильная группа $-C \equiv (CH_3)_3$ ведет себя в отношении сверхсопряжения подобно метильной группе, т. е. обладает двумя орбитами типа π (π_x и π_y). Для III использованы значения параметров: $\lambda_1 = -1,0$; $\lambda_2 = -0,1$; $\rho_{12} = 3,0$; $\rho_{23} = 0,777$; для I и II те же значения параметров, что и в сообщении *I*. Индуктивным эффектом присоединенной алкильной группы пренебрегается. Вычислены значения вертикальной энергии сопряжения $E(CJ) = E(L) - E(S)$ и вертикальной энергии сверхсопряжения $E(HCJ) = E(S) - E(D)$, где $E(L)$ — энергия π-электронов в полностью локализованной модели, $E(S)$ — энергия в модели делокализованных π-электронов бензольного кольца и локазизованных π-электронов алкильной группы, $E(D)$ — энергия полностью делокализованной модели: I 1,095352, II 1,093538, III 1,086034 (в β) при C — C 1,39 A. Вычитанием из значений опытных энергий резонанса толуола и этилбензола значений для бензола найдены значения $\Delta(HCJ) = 1,5$ *ккал* для I и 1,45 *ккал* для II бензола. Для сравнения теоретич. и эксперим. данных произведен учет энергии сжатия и растяжения связей C — C и энергии сопряжения третьего порядка: $E_3(HCJ)$ равно для I 0,014086, II 0,015394, III 0,01404. При $\beta = -70$ *ккал* найдены исправленные значения энергии сверхсопряжения для I 1,45, II 1,24, III 0,79 *ккал*. Получены диаграммы порядков связей и зарядов атомов I, II и III. Вычислены дипольные моменты (I 0,372 D; II 0,491; III 0,746), частоты и силы осцилляторов в УФ-спектрах поглощения I 2666 A; 16,1; II 2665; 11,0; III 2649; 8,2. Т. Р.

42282. Диамагнитная анизотропия конденсированных ароматических соединений. Паунц, Беренц (Kondenzált arómás vegyületek diamágneses anizotrópiája. Paunсz Rezsö, Ferenc Berencz), Magyar kém. folyóirat, 1953, 59, 175—178 (венг..; рез. русс.)

Рассчитана по методу Лондона-Брукса диамагнитная анизотропия (ДА) хризена (I), тетрацена (II), трифенилена (III), бензфенантрена (IV), тетрафена (V) и овалена (VI) с целью исследования зависимости ДА от формы молекулы при одинаковом числе конденсированнных ароматич. ядер и установления применимости указанного метода расчета в случае более сложных молекул. Исходя из значений ДА, можно установить взаимное расположение молекул в кристаллах и облегчить рентгенографич. исследование последних. Приводятся в-во, расчетное и эксперим. значение ДА: I —245,5,—226; II —263,6, между —211 и —241; III —223,9, между —204 и —234; IV —243,2,—; V —245,2,—; VI —810,9 (уточнено по методу Леннард-Джонса: —775),—655. В случае 4-ядерных конденсированных ароматич. углеводородов значение ДА максим. для II (линейная конденсация) и миним. для III (максим. отклонение от линейной формы) в соответствии с результатами для 3-ядерных конденсированных углеводородов. Отклонение расчетного значения ДА от эксперим. 5—10%. Большое отклонение в случае VI (18%) объясняется приближенным характером метода и деформациями, вызывающими, в частности, изменения длины связей в VI. И. А.

42283. Определение энергетического индекса участка *K* в ароматических углеводородах, связанного с их канцерогенной активностью. Пюльман (Définition d'un indice énergétique de la région K des hydrocarbures aromatiques lié à leur activité cancérogène. Pullman Alberte), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1953, 50, № 10, 548—550 (франц.)

Ранее было предположено (РЖХимБх, 1955, 12186, 12187), что в канцерогенных ароматич. углеводородах, лишенных препятствующего их канцерогенности участка L, канцерогенная активность, а также способность к р-циям присоединения зависит от комплексного энергетич. индекса участка K, равного сумме энергии ортополяризации, образующей участок K связи (ЭОП) и энергии поляризации атомов С (ЭПА), расположенных на концах этой связи. Предложенным ранее методом (Wheland G. W., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 900) рассчитаны ЭПА для атомов С в бензоле, нафталине, антрацене, фенантрене и бензантрацене. Вычисленные значения пропорциональны величинам, рассчитанным с помощью приближенного метода (Dewar M. J. S., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3357), что позволяет находить более точные значения из приближенных. Приведены значения ЭОП, наименьшие значения ЭПА и комплексные индексы для 14 ароматич. углеводородов. Канцерогенные свойства ароматич. углеводородов и способность к присоединению изменяются параллельно изменениям комплексного индекса. Наименьшее значение индекса, требуемое для возникновения канцерогенной активности, составляет 3,311β. Е. Б.

42284. Связь между канцерогенной активностью углеводорода или сопряженной молекулы и энергией активации реакций присоединения к области *K*. Ру, Додель (Relation entre le pouvoir cancérogène d'un hydrocarbure ou d'une molécule conjuguée et la chaleur d'activation des réactions d'addition ayant

lieu sur la région K. **Roux Monique**, m-me, **Daudel Raymond**), C. r. Acad. sci., 1953, **236**, № 13, 2241—2242 (франц.)

Выдвигая гипотезу, что канцерогенность молекулы зависит от ее склонности к р-циям присоединения, авторы пытаются найти факторы, определяющие потенциальный барьер последних. На примере бензола (I), толуола (II), пиридина (III), *n*-метилпиридина (IV) изучается влияние метильной группы на потенциальный барьер р-ций присоединения. Ниже приведены вычисленные значения общего заряда двух атомов в *o*- и *м*-положении к заместителю или гетероатому (1-ая цифра) и потенциальные барьеры р-ций присоединения — радикальной, электрофильной с переходом 1 и 2 π-электронов : **I** 2; 3,528; 4,146, 4,764; **II** 2,015; 3,51; 4,071; 4,631; **III** 1,89; 3,470; 4,380; 5,291; **IV** —, 3,439; 4,288; 5,137. Понижение потенциального барьера р-ции присоединения с отдачей одного π-электрона под влиянием метильной группы в 3 раза меньше повышения под влиянием атома N, хотя заряд отдаваемый группой CH_3 в 7 раз меньше заряда оттягиваемого азотом. Дополнительное понижение потенциального барьера объясняется сверхсопряжением с метильной группой. Способностью метильной группы облегчать р-ции электрофильного присоединения не только за счет отдаваемого ею заряда, но и за счет сверхсопряжения, авторы надеются объяснить непонятную с точки зрения распределения зарядов канцерогенную активность 1,3,10-триметил-5,6-бензакридина. Н. Г.

42285. Расчет электронного спектра *транс*-бутадиена при помощи полуэмпирического метода молекулярных орбит. Мозер (Calculations on the electronic spectra of *trans*-butadiene by a semi-empirical molecular-orbital approximation. **Moser Carl M.**), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3455—3461 (англ.)

Полуэмпирическим методом молекулярных орбит (РЖХим, 1954, 12388; 1955, 83) вычислены энергии низких электронных уровней в молекуле *транс*-бутадиена. Наилучшие функции состояний, полученные путем учета взаимодействия всех конфигураций, участвующих в рассматриваемых состояниях, дают для энергий переходов $^1A_g \rightarrow {}^1B_u$ и $^1A_g \rightarrow {}^1A_g$ значения соответственно 6,45 и 7,27 *эв*, хорошо согласующиеся с эксперим. данными. Также хорошо согласуется с последними вычисленное значение для силы осциллятора первого перехода (0,51). Исследован вопрос о том, какими конфигурациями можно пренебречь при учете взаимодействия последних. Показано, что конфигурации, отличающиеся от рассматриваемой, по крайней мере, двумя электронными орбитами, уже практически не влияют на результаты расчета. Указанное обстоятельство позволяет значительно упростить громоздкие расчеты по учету взаимодействия конфигураций. Отмечается плохое согласие с эксперим. данными результатов расчета, выполненных с функциями, определяемыми в самосогласованном варианте метода молекулярных орбит. В. А.

42286. Низшие синглетные возбужденные уровни нафталина. I. Мозер, Лефевр (Lowest singlet excited levels of naphthalene. I. **Moser Carl M., Lefebvre Roland**), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 598 (англ.)

Теоретически исследованы первые синглетные возбужденные электронные состояния молекулы нафталина. Молекулярные интегралы вычислены по методу Паризера и Парра (РЖХим, 1955, 83). Расчеты произведены с молекулярными орбитами типа Гюккеля, с циклич. и с самосогласованными молекулярными орбитами. Учтено взаимодействие только двух низших конфигураций в каждом из классов симметрии $^1B_{1u}$ и $^1B_{2u}$. Во всех рассмотренных авторами случаях первый электронный переход поляризован вдоль длинной оси молекулы ($^1B_{1u}$), второй электронный переход — вдоль короткой оси ($^1B_{2u}$). Учет взаимодействия конфигураций приводит к значительному уменьшению интенсивности первого электронного перехода по сравнению с интенсивностью перехода, вычисленной с молекулярными орбитами типа Гюккеля. Т. Р.

42287. Низшие синглетные возбужденные уровни нафталина. II. Лефевр, Мозер (Lowest singlet excited levels of naphthalene. II. **Lefebvre Roland, Moser Carl M.**), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 754—755 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1956, 38661) было предположено, что возбужденные конфигурации, получаемые из основной электронной конфигурации ароматич. молекулы возбуждениями электрона $\Phi_m \rightarrow \Phi'_n$ или $\Phi_n \rightarrow \Phi'_m$ (Φ_m и Φ_n — две высшие занятые орбиты, Φ'_n и Φ'_m — низшие свободные орбиты), точно вырождены. Это возможно, если коэфф. ЛКАО образуют унитарную матрицу, $J_{mn'} = J_{nm'}$, $K_{nm'} = K_{mn'}$, $\int \chi_K H \chi_K \, dt$ не зависит от K, а $\int \chi_K H^{\text{остов}} \chi_e \, dt$ не равно нулю только для $K = 1$ и для соседних атомов. Т. Р.

42288. Структуры и π-электронные спектры. II. Матрица преобразования. Симпсон, Луни. III. Трифенилметановые красители. Луни, Симпсон (Structures and π-electron spectra. II. The transformation matrix. **Simpson William T., Looney Catherine Worsfold**. III. Triphenylmethane dyes. **Looney Catherine Worsfold, Simpson William T.**), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 24, 6285—6292; 6293—6300 (англ.)

II. Рассматривается процедура построения матрицы ортогонального преобразования S, приводящего диагональную матрицу эксперим. значений π-электронных термов E к матрице E', базисом представления которой являются волновые фунции отдельных канонич. структур (предыдущее сообщение, РЖХим, 1954, 23102): $E' = S^{-1}ES$. Известными являются элементы матрицы E (энергии термов), $E_1, E_2, \ldots E_n$, виды симметрии соответствующих волновых функций, а также n структур $1, \ldots, n$ и их виды симметрии, совпадающие с симметрией соответствующих им волновых функций. Так как матрица S приводит матрицу E' к диагональному виду E, то для (полного или частичного) определения матрицы S применима процедура понижения степени векового ур-ния на основе использования свойств симметрии молекулы. Если все n рассматриваемых структур эквивалентны, т. е. переводятся друг в друга операциями симметрии молекулы, то вековая матрица диагонализуется полностью (а матрица S полностью определяется) с помощью учета свойств симметрии молекулы. Если среди рассматриваемых структур имеются неэквивалентные, то невозможно полностью привести вековую матрицу (соответственно: однозначно определить матрицу S), исходя только из свойств симметрии молекулы и не используя дополнительных предположений. У бензола при учете двух структур Кекуле матрица S определена однозначно симметрией молекулы. Разность энергий одной структуры Кекуле и основного состояния молекулы (вертикальная энергия резонанса) равна $1{,}91 \cdot 10^4$ *см*$^{-1}$ = 55 *ккал/моль*. Рассмотрены трифенилметановые красители: кристаллич. фиолетовый и метоксималахитовый зеленый, для которых найдены соответствующие матрицы S и энергии при учете 3 и 4 структур.

III. Получены спектры поглощения красителей:

кристаллич. фиолетового (I), *n*-метоксималахитового зеленого (II), малахитового зеленого (III), *n*-нитромалахитового зеленого (IV) и голубого гидрола Михлера (V). Приведены $\lambda_{макс}$, энергии возбуждения, дипольные моменты переходов и поляризации (x, y) полос поглощения в видимой и УФ-областях. Полученные результаты использованы для теоретич. рассмотрения молекул I и II (сообщение *II*). Вычислено расстояние основных состояний молекул III и I, равное $x = 0{,}140$. Диагонализацией найденной таким путем матрицы E' III вычислены энергии π-электронных переходов в молекуле III, равные 1,62; 2,23, 3,26; эксперимент: 1,62; 2,36; 3,14. У IV авторы считают, что симметрия 3-го π-электронного перехода отлична от симметрии этого перехода в молекулах I, II, III. Предполагается, однако, что в матрице E' IV только элемент E'_{11} отличен от соответствующего элемента матрицы E' I. Эмпирически, по частоте перехода в IV, найдено: $\delta E'_{11} = 2{,}800$. Диагонализацией матрицы E' IV вычислены следующие энергии переходов: (1,56), 2,29; 4,43; (опыт 1,55; 2,36). Для V диагонализацией матрицы E' V вычислена частота 2,66 (опыт 2,58). Для вычисления матричных электронов дипольного момента авторы исходят из матриц электрич. дипольного момента молекулы I; в структурном представлении $-x'$ I и y' I. Постулируя, что недиагональные элементы этих матриц равны нулю, используя эксперим. значения дипольных моментов в представлении Гейзенберга ($x = Sx'S^{-1}$, $y = Sy'S^{-1}$), авторы построили матрицы дипольного момента молекулы I в структурном представлении. Авторы считают, что матрицы дипольного момента молекулы II в структурном представлении совпадают с соответствующими матрицами для молекулы I. Матрицей S II совершается переход к распределению Гейзенберга. Найденные таким путем значения дипольных моментов переходов 1,96; 1,40; 0,43 — хорошо согласуются с опытом: 1,95; 1,33; 0,44. Аналогично вычислены дипольные моменты переходов для молекул III — V. Значения E'_{11} сопоставлены с основностью замещающих групп, вычислены энергии резонанса и теплоты образования карбинолов красителей. Т. Р.

42289. π-Электроны в органических соединениях. **Матага, Кондзуми** (有機化合物の電子狀態に關連せるπ電子理論.又賀昇，小泉正夫），科學，Karaky, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 9, 4—7 (япон.)

Обзор. Библ. 8 назв. М. Д.

42290. О спектрах поглощения комплексных ионов. I. II. Танабе, Сугано (On the absorption spectra of complex ions. I. II. Tanabe Yukito, Sugano Satoru), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 5, 753—779 (англ.)

I. С целью интерпретации спектров поглощения октаэдрич. комплексных ионов металлов переходной группы железа с помощью метода Рака (Racah G., Phys. Rev., 1943, **63**, 367; 1949, **76**, 1352) вычислены элементы матрицы энергии для конфигураций d^n ($n = 1, 2, \ldots 9$) в поле кубич. симметрии. При рассмотрении возбужденных состояний f и e_2 учитывалось введением измененных параметров Рака B и C то обстоятельство, что эти состояния уже не являются чисто d-состоянием и частично смешаны с орбитами аддендов.

II. Выполнены расчеты матриц энергии конфигураций d^n ($n = 1, 2 \ldots 9$), найденных в предыдущем сообщении, применительно к комплексным ионам группы железа. Параметры Рака β и C определялись из литературных данных по атомным спектрам соответствующих ионов. Данные расчета представлены в виде графиков зависимости уровней энергий термов иона от отношений D_q / B, где D_q — параметр силы кристаллич. поля. Вычисленные энергии переходов при подходящем подборе параметра D_q хорошо согласуются с эксперим. данным по спектрам двухвалентных комплексных ионов, а соответствующие D_q согласуются со значениями, полученными из измерений по методу парамагнитного резонанса. Для трехвалентных ионов согласие с эксперим. данными достигается при пользовании несколько меньшими значениями параметров B и C по сравнению с вычисленными из атомных спектров, что связано, повидимому, с примесью орбит аддендов в возбужденных состояниях и возмущенных состояниях f_2 и e d-электронов в кристаллическом поле. Авторам удалось интерпретировать спектры $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ в рамках ионной модели, в предположении, что кристаллич. поле в указанных комплексных ионах по сравнению с остальными сильнее, в результате чего основным состоянием в поле является синглетное, обусловливающее диамагнитные свойства этих комплексных ионов. Теоретич. расчет сил осцилляторов переходов в комплексных ионах показывает, что переходы, ответственные за наблюдаемые спектры, являются запрещенными и появляются в спектрах в большинстве случаев за счет снятия запрета при колебаниях. Полосы таких переходов широкие, и силы осцилляторов в соответствии с теорией равны $\sim 10^{-4}$. Узкие полосы, наблюдаемые в спектрах рассматриваемых комплексных ионов, имеют $f \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ и интерпретируются как переходы квадрупольного и магнитодипольного типа. Разница в силах осциллятора в спектрах двухвалентных и трехвалентных ионов ($f_{2+} \approx 0{,}1 f_{3+}$) объясняется главным образом более сильным полем в случае последних. В. А.

42291. Связь между поглощением света комплексными ионами и их строением. VI. Об изменениях системы термов ионов Ni^{3+} при построении комплексных ионов с тетраэдрической и тетрагональной конфигурацией. Хартман, Фишер-Вазельс (Lichtabsorption und Konstitution von Komplexionen. 6. Mitteilung: Über die Änderungen des Termsystems des Ni^{++}-Jons beim Einbau in tetraedrische und tetragonale Komplexe. Hartmann Hermann, Fischer-Wasels Horst), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **4**, № 5/6, 297—334 (нем.)

Произведены квантово-механические расчеты энергетич. уровней иона Ni^{2+} в тетраэдрич. и тетрагональных комплексах. Значения слейтеровских интегралов F_2 и F_4 свободного иона определялись путем интегрирования эмпирич. радиальной функции вида $R = \sqrt{8/45} f^7 r^2 e^{-fr}$, где параметр f определялся из известного значения разности термов $^3P - {}^3F = 16\,400$ *см*$^{-1}$. Влияние аддендов определялось по теории возмущения на базе электростатич. модели Магнуса. В расчете учитывалось так же дополнительное возмущение за счет взаимодействия термов свободного иона в поле комплексного иона. Найдено, что независимо от характера адденда (ион, диполь), в интервале расстояния R_{AB} между центральным ионом и аддендом 1,5—1,8 A, основное состояние Ni^{2+} в ионах с тетрагональной конфигурацией является триплетным, тогда как взаимное положение низших синглетных и триплетных термов в ионах с тетрагональной конфигурацией сильно зависит от R_{AB}. Расчет показывает, что при $R_{AB} = 1{,}5$ A низшим является синглетный терм и комплексный ион становится диамагнитным. Полученные результаты находятся в согласии с эксперим. данными. Последнее имеет место так же и для вычисленных с $R_{AB} = 1{,}5$ A значений энергий переходов между мультиплетными компонентами терма ^3F в ионах с тетраэдрич. конфигурацией. См. также, РЖХим, 1956, 3162. В. А.

42292. Спектры комплексов металлов переходных групп. Оргел (Spectra of transition-metal complexes. Orgel L. E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1004—1014 (англ.)

Рассчитаны энергетич. уровни ионов металлов переходных групп в комплексных соединениях как функции от эмпирич. параметра D_q, определяемого как 1/10 часть разделения уровней t_{2g} и e_g иона в кристаллич. поле. Анализ имеющегося литературного материала показывает, что порядок величины параметра D_q для двухвалентных гидратированных ионов составляет ~ 1000 *см*$^{-1}$, принимая в ряду ионов V^{2+}, Cr^{2+} и Ni^{2+} соответственно значения 1220, 1260 и 850 *см*$^{-1}$. Для трехвалентных ионов D_q приблизительно равно 2000 *см*$^{-1}$. Величина параметра Dq в октаэдрич. комплексных ионах значительно больше, чем в тетраэдрич. и существенно зависит от аддендa комплексного иона, возрастая в ряду $J^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < C_2O_4^{2-} < C_5H_5N < NH_3 < C_2H_4(NH_2)_2 < NO_2^- < CN$. На основе расчета дана интерпретация литературных данных по спектрам комплексных ионов металлов первой переходной группы с электронной конфигурацией свободных ионов от d^1 до d^9. В. А.

42293. Электронное строение комплексов металлов переходных групп. Оргел (Electronic structures of transition-metal complexes. Orgel L. E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1819—1823 (англ.)

Рассмотрен физ. смысл параметра Dq (см. пред. реф.), определяющего одну десятую величины расщепления под влиянием аддендов t_{2g}- и e_g-, $3d$-орбит в октаэдрич. комплексах t_1 и e $3d$-орбит в тетраэдрич. комплексах металлов переходных групп. Согласно автору величина $10Dq$ тождественна со связывающей или разрыхляющей энергией $3d$-электрона в состоянии e_g в комплексном ионе. Конкретные расчеты при помощи метода Слейтера дают возможность, зная значение Dq данного комплексного иона, определить характер связей иона металла с аддендами. Идея расчета заключается в определении энергии свободного иона в сильном кристаллич. поле с учетом энергии возбуждения, необходимой для осуществления в кристалле состояний меньшей мультиплетности. Для ряда типов комплексов определены значение Dq, выше которых связь М—адденд имеет ковалентный характер. При переходе к комплексам металла 2-ой и 3-ей переходных групп осуществление ковалентных связей облегчается из-за уменьшения энергии возбуждения. Развиваемые представления используются при анализе конкретных примеров. Приведены численные значения интегралов Слейтера F_2 и F_4 для различных конфигураций ионов металлов переходных групп. В. А.

42294. Ширина полос в спектрах поглощения комплексных соединений марганца и других металлов переходных групп. Оргел (Band widths in the spectra of manganous and other transition-metal complexes. Orgel L. E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1824—1826 (англ.)

Рассматривая вопрос о ширине полос в спектре поглощения комплексов марганца, автор отмечает, что порядок, в котором растет ширина полос $^4G(A_{1g}) \approx {}^4G(E_g) < {}^4D(E_g) < {}^4D(T_{2g}) < {}^4G(T_{2g}) < {}^4G(T_{1g})$, совпадает с порядком, в котором растут наклоны кривых зависимости энергии термов от постоянной кристаллич. поля куб. симметрии в области $Dq = 780$ *см*$^{-1}$. Указанный факт качественно объясняется: 1) зависимостью радиуса центрального иона от распределения электронов по состояниям t_{2g} и e_g d-орбит (соответственно n_1 и n_2), определяемым соотношением $dE/d(Dq) = 4n_1 - 6n_2$, где E — энергия уровня; при переходе между уровнями, характеризующимися различными $dE/d(Dq)$, распределение электронов меняется, что ведет за собой изменения равновесного значения расстояния М — адденд, поэтому, согласно принципу Франка — Кондона, электронное возбуждение ведет к переходу иона на различные колебательные уровни верхнего состояния и, как следствие этого, к уширению полосы; 2) влиянием флуктуаций конфигурации, что также приводит к уширению полосы, определяемой в первом приближении значением величины $d(h\nu)/d(Dq)$, где $h\nu$ — энергия перехода. Указанные причины позволяют понять наличие в спектрах комплексных соединений металлов переходных групп узких и широких полос. Малая ширина полос в спектре редкоземельных ионов может быть объяснена малым значением $dE/d(Dq)$. Развиваемые представления привлекаются для интерпретации литературных данных. В. А.

42295. Спектры поглощения красителей в растворах. Осика (Absorption spectra of dyes in solution. Ooshika Yuzuru), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 4, 594—602 (англ.)

Метод теории возмущения применен для исследования влияния р-рителя на спектр поглощения растворенного красителя. Молекула растворенного в-ва рассматривается в окружении N молекулами р-рителя. Невозмущенная волновая функция р-ра представлена в виде $\Phi = \varphi_m \Psi_n$, где φ_m волновая функция m-го состояния молекулы красителя, Ψ_n — волновая функция n-го состояния молекулы красителя. Возмущение ΔE, вносимое р-рителем, определяется решением ур-ния: $\Delta E = (\Phi_{mn} | V | \Phi_{mm})$, где $V = -\Sigma \mu_0 \mu_i / r_i^3 \theta_i$, μ_0 и μ_i — соответственно дипольные моменты молекулы красителя и р-рителя, θ_i — величина, определяющая их взаимную ориентацию. При решении задачи теории возмущения учитывается также и возможность нахождения молекул р-рителя в возбужденном состоянии. В результате для смещения полосы поглощения красителя получено следующее выражение: $\Delta\nu hc = \Delta E_e - \Delta E_g = [2(D-1)/(2D+1)]\alpha + [D(n^2-1)/(2n^2+1)](\beta - \gamma/\sigma_s) + \{2(D-1)(2D+1)\}^2\delta + [(2D+1)(D-n^2)/(2D+n^2)D]\varepsilon$, где σ_s — частота электронного перехода молекулы р-рителя, D и n — соответственно диэлектрич. постоянные его и показатель преломления $\alpha = (\mu_g^2 - \mu_g\mu_e)/a^3$, $\beta = (\mu_g\mu_e - \mu_e^2)/a^3 + [\Sigma_{m \pm g}(g|\mu_0|, m)^2 - \Sigma_{m \neq e}(e|\mu_0|m)^2]/a^3$, $\gamma = \sim 2(g|\mu_0|e)^2\sigma_0, /a^3$, $\delta = \sim(2/a^6)\{\overline{\mu}g(g|\mu_0|e)^2\}\{(2\mu_g - \mu_e)(g|\mu_0|e)\}/(\varepsilon_m - \varepsilon_g)$, $\varepsilon = \sim(4kT/3a^3)(g|\mu_0|e/hc\sigma_0$ и $\sigma_0 = \varepsilon_e - \varepsilon_g/hc$ (индексы g и e относятся соответственно к основному и возбужденному состоянию. Автор замечает, что смещение $\Delta\nu$ определяется не только D и n, но также и длиной волны полосы поглощения р-рителя, что объясняет, напр., различное влияние как р-рителей хлороформ пиридина и ацетона с одной стороны и нитробензола с другой стороны на спектры поглощения красителей типа I. В тех случаях, когда D мало, смещение в сторону длинных волн ввиду преобладающего значения первого члена имеет место лишь при $\mu_g^2 < \mu_g\mu_e$, что обычно имеет место для обычных красителей. При увеличении D р-рителя может произойти изменение знака смещения, что согласуется с эксперим. данными (Brooker L. G. S. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5332). Для молекул, у которых $\mu_g^2 > \mu_e\mu_g$, должно иметь место смещение в сторону коротких волн. Особо рассмотрен случай неполярных

CH_3-N(пиридилиден)$=CH-CH=C$(изоксазолон, C_6H_5) I

р-рителей, для которых $hc\Delta\nu = 2(n^2 - 1)/(2n^2 + 1) \times \times (\alpha + \beta - \gamma/\sigma_s)$. В этом случае ожидается прямолинейная зависимость $\Delta\nu$ от длины волны полосы поглощения р-рителя, что подтверждается имеющимися в литературе эксперим. данными (Sheppard S. E., Rev. Mod. Phys., 1942, 14, 303). В. А.

42296. Изомерия и электромерия. Часть II. Еннен (Isomerie en electromerie. (Deel II). Formulering en additiereacties van labiele electromeren. Jennen J. J.), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 10, 1067—1091 (фламанд.; рез. франц., нем., англ.)

Обзор. Часть I см. РЖХим, 1955, 28770. Библ. 80 назв. М. Д.

42297. Новый метод построения поверхностей потенциальной энергии. Сато (A new method of drawing the potential energy surface. Sato Shin), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 7, 450—453 (англ.)

Подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1956, 3139). М. Д.

42298. Природа координационной связи. Часть IX. Константы диссоциации кислот n-R_3M-$C_6H_4CO_2H$ (M = C, Si, Ge и Sn и R = CH_3 и C_2H_5 и относительные доли d_π— $p\pi$-связи в связи M—C. Чатт, Вильямс (The nature of the co-ordinate link. Part IX. The dissociation constans of the acids p-R_3M-$C_6H_4CO_2H$(M = C, Si, Ge, and Sn and R = Me and Et) and the relative strengths of d_π— p_π-bonding in the M—C_{ar} bond. Chatt J., Williams A. A.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4403—4411 (англ.)

Для оценки относительной степени двоесвязности связи M — $C_{ар}$ в ряду к-т n-$R_3MC_6H_4CO_2H$, где M = C, Si, Ge, Sn и R = CH_3 и C_2H_5, определены их константы диссоциации (K_a) в 60%-ном водн. сп. Для n-R_3C—$C_6H_4CO_2H$ при R = CH_2 и C_2H_5 $K_a = 0{,}70 \cdot 10^{-6}$ и $0{,}71 \cdot 10^{-6}$, для n-$R_3M \cdot C_6H_4CO_2H$ при M = Si, Ge, Sn и R = CH_3 $K_a = 1{,}13 \cdot 10^{-6}$; $1{,}08 \cdot 10^{-6}$; $1{,}17 \cdot 10^{-6}$; при R = C_2H_5 $K_a = 1{,}11 \cdot 10^{-6}$; $1{,}07 \cdot 10^{-6}$; $1{,}05 \cdot 10^{-6}$ соответственно. На основании полученных данных предположено, что в случае M = Si, Ge, Sn связь M — C имеет частичный двойной характер. В связи такого типа между атомом-акцептором с заполненными d-орбитами и атомом-донором с незаполненными близко лежащими d- или p-орбитами π-компонента связи образуется за счет перекрывания d-орбиты акцептора со свободной d- или p-орбитой донора. Эта связь названа донорной π-связью (J. Chem. Soc., 1952, 273, 4300). В случае M—C донорной π-связи образоваться не может ($2d$-орбит не существует) и связь R_3C—$C_{ар}$ является чистой σ-связью. Донорная π-связь перекрывает положительный индуктивный эффект, вызванный большей электроположительностью Si, Ge, Sn, чем C. Индуктивный эффект слабо меняется в ряду M Si, Ge, Sn, так как разница в их электроотрицательности мала, все к-ты примерно одной силы и сильнее бензойной к-ты. При замене C ароматич. на C алифатич. к-ты становятся слабее, чем бензойная к-та. Часть VIII, РЖХим, 1955, 26015. Н. Н.

42299. Термохимия реакций перераспределения. Скиннер (The thermochemistry of some redistribution reactions. Skinner H. A.), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 11, 991—1000 (англ.)

Рассматриваются значения теплот р-ций типа A—X—A+B—X—B→2A—X—B, называемых р-циями перераспределения (РЖХим, 1955, 25761), которые, если исходить из постоянства энергий связей, должны быть термонейтральными [$\Delta H_2 = 0$], что однако практически не имеет места. Для ряда р-ций вычислены значения ΔH_2 из ур-ния $\Delta H_2 = \Sigma\Delta H_0$ (конечные продукты) — $\Sigma\Delta H_0$ (начальные продукты). Полученные значения ΔH_2 связываются с особенностями строения начальных и конечных компонент р-ции в рамках представлений о σ- и π-сверхсопряжениях и влиянии ионных структур. Особый интерес представляет отрицательный знак ΔH_2 для р-ций $^1/_2\,CH_3CO \cdot COCH_3 + {^1/_2}\,C_2H_6 \rightarrow CH_3COCH_3$ ($\Delta H_2 = -2{,}7$ *ккал/моль*) и $^1/_2NC \cdot CN + {^1/_2}\,C_2H_6 \rightarrow CH_3CN$ ($-5{,}7$ *ккал/моль*), где ввиду потери в ходе р-ций энергии сопряжения π-электронов в молекулах диацетила и дициана предполагалось обратное. Знак ΔH_2 и его небольшая величина в р-ции $^1/_2\,C_6H_5 \cdot C_6H_5 + {^1/_2}\,C_2H_6 - C_6H_5CH_3$ ($+0{,}76$ *ккал/моль*) свидетельствуют о слабом взаимодействии друг с другом двух бензольных колец в дифениле, повидимому, из-за некопланарности его молекулы. Из ΔH_2 р-ции $^1/_2C_6H_5CH_2CH_2 \cdot C_6H_5 + {^1/_2}\,C_2H_6 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_3$ ($+1{,}94$ *ккал/моль*) автор заключает, что молекула дибензила дополнительно стабилизирована на ~ 4 *ккал* возможно за счет π-сверхсопряжения. Положительный тепловой эффект р-ций $^3/_4\,CF_4 + {^1/_4}\,CCl_4 \rightarrow CF_3Cl$ ($+7{,}5$ *ккал/моль*), $^1/_2\,CF_4 + {^1/_2}\,CCl_4 \rightarrow CF_2Cl_2$ ($+8{,}3$ *ккал/моль*) и $^1/_4CF_4 + {^3/_4}\,CCl_4 \rightarrow CFCl_3$ ($+5{,}2$ *ккал/моль*) объясняется особой прочностью связи C — F в CF_4, что подтверждается также и расчетами (Warhurst E., Proc. Roy. Soc., 1951, **A207**, 32). В. А.

42300. Ротационный анализ полос систем $A^3\Pi_{0^+}$, $B^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$ монофторида индия. Барроу, Глейзер, Зееман (Rotational analysis of bands of the $A^3\Pi_{0^+}$, $B^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$ systems of indium monofluoride. Barrow R. F., Glaser D. V., Zeeman P. B.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 11, 962—968 (англ).

Проведен ротационный анализ 1,0; 0,0; 0,1 и 1,2 полос системы $A - X$ и 1,0; 0,0; 0,1 полос системы $B - X$ спектра InF, возбужденного в разрядной трубке с полым катодом. В полосах системы A — X найдено две ветви; в полосах системы B — X — три, что подтверждает их интерпретацию как $A^3\Pi_{0^+}$ и $B^3\Pi_1$. В ИК- и видимой областях полос, подобных наблюдаемым для AlF, не обнаружено. Межатомное расстояние InF найдено равным $r_l^e = 1{,}985$ A. Приведены значения состояний вращательных постоянных D, $C^1\Pi$, $B^3\Pi$, $A^3\Pi_{0^+}$, $X^1\Sigma^+$. В. Д.-К.

42301. Изучение поглощения света метастабильными атомами и молекулами гелия. Фелпс (Absorption studies of helium metastable atoms and molecules. Phelps A. V.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 4, 1307—1313 (англ.)

Исследовался распад метастабильных состояний He и He_2 по изменению интенсивности спектра поглощения после выключения источника возбуждения. Метастабильные атомы создавались в разрядной трубке кратковременными импульсами. Исследовалось разрушение уровней $2\,^1S$ и $2\,^3S$ He_2 по поглощению линий 5016 и 3889 A и уровня $2\,^3\Sigma$ He_2 по полосе 4650 A. Наиболее быстро спадает плотность $2\,^1S$ атомов — за время порядка 1 *мсек*. Число $2\,^3S$ атомов несколько возрастает в течение первой *мсек.*, а затем экспоненциально затухает на протяжении 5—6 *мсек*. Плотность молекул $He_2\,2\,^3\Sigma$ возрастает на протяжении 2^3 *мсек.*, и затем сравнительно медленно затухает, причем закон затухания отличается от экспоненциального. Помимо изменения поглощения со временем приводится также зависимость скорости разрушения метастабильных состояний от электронной плотности и от давления при малой плотности электронов. Все полученные результаты хорошо согласуются со следующей картиной. Состояние 2^1S разрушается за счет диффузии, парных столкновений с нейтральным атомом He, приводящих к индуцированному излучению, а за счет столкновений II рода с электронами, вызывающих переход 2^1S—2^3S.

Состояние 2^3S пополняется в начальной стадии за счет последнего процесса и разрушается благодаря диффузии и тройным столкновениям с нейтр. атомами. Тройные столкновения приводят в свою очередь к созданию молекулы He_2 в $2\,^3\Sigma$ состоянии. Измерения дают следующие атомные характеристики (средние для 300°K). Сечение процесса He $(2^1S)+e \rightarrow$ He $(2^3S)+e$: $3{,}0\cdot10^{-14}$ *см²*, сечение столкновений He (2^1S) с нейтр. атомом, индуцирующих излучение: $3\cdot10^{-20}$ *см²*; коэфф. тройных столкновений $A = 2{,}5\cdot10^{-34}$ *см⁶ / сек*. Частота столкновений равна AN^2; коэфф. диффузии: $1{,}4\cdot10^{19}$ N^{-1} *см*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ (2^1S), $1{,}5\cdot10^{19}$ N^{-1} *см*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ (2^3S), $1{,}0\cdot10^{19} N^{-1}$ *см*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ $(2^3\Sigma)$. Показано, что естественное время жизни состояния $2^3\Sigma$ $He_2 > 0{,}05$ сек. Л. В.

42302. Влияние аргона на спектр паров J_2. Агырбичану, Гицэ, Цопа, Вейнер (Acţiunea argonului asupra spectrului vaporilor de J_2. Agîrbiceanu I., Ghiţă C., Ţopa V., Weiner R.), Comun. Acad. R. P. Romîne, 1955, 5, № 10, 1439—1448 (рум.; рез. русс., франц.)

Исследовано влияние Ar на спектр испускания паров иода в УФ- и видимой области при различных давлениях Ar. В области λ 3100—3450 A под влиянием Ar диффузные полосы спектра испускания приобретают структуру. Подтверждается прекращение испускания в видимой части спектра в присутствии Ar (при 10 *мм* рт. ст.), что является доказательством нарушения возбужденного состояния линиями атомарного иода. Подтверждено исчезновение спектра испускания паров иода в присутствии воздуха при давл. ~12 *мм* рт. ст. Исследовано влияние Ar на линии поглощения иода. Исследовалось влияние линий поглощения J_2 в отсутствие и в присутствии Ar на ширину сопутствующих линий сверхтонкой структуры Hg λ5461 A. Констатировалось большее расширение линий поглощения в присутствии Ar, чем в присутствии воздуха при том же давлении (50 *мм* рт. ст.) и значительно большее расширение, чем в присутствии только иода. М. Д.

42303. Фотодиссоциация и фотоионизация кислорода (O_2) по измерениям коэффициентов поглощения. Ли (Photodissociation and photoionization of Oxygen (O_2) as inferred from measured absorption coefficients. Lee Po), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 9, 703—709 (англ.)

Измерены коэффициенты поглощения (K) для O_2 в области 1320—200 A. Исследованы три слабых диссоциационных континуума: 1320—1270 A (максимум при 1295 A; $K = 13$ *см*$^{-1}$); 1220—1096 A ($K = 0{,}23$ *см*$^{-1}$) и 1096—1040 A ($K = 3$ *см*$^{-1}$). Между 1040 и 740 A обнаружены сильные диффузные полосы поглощения, налагающиеся на первый ионизационный континуум с $K_{\text{макс}} = 100$ *см*$^{-1}$ при 920 A. Главный ионизационный континуум со стороны длинных волн кончается на 683 A и имеет плоский максимум ($K = 590$ *см*$^{-1}$) при 510 A. Попутно измерено малоинтенсивное поглощение N_2($K \leqslant 1$ *см*$^{-1}$) в области 1040—910 A. На основании полученных результатов расчетом показано, что образование E-слоя атмосферы на высоте 100 *км* может объясняться поглощением солнечного излучения первым ионизационным континуумом O_2. Показано также, что солнечное излучение в области 1220—1100 A может достигать высоты D-слоя вследствие прохождения через «окна» в спектре поглощения атмосферы. В. Д.-К.

42304. О некоторых закономерностях в спектре поглощения жидкого кислорода в области 6300—3150 A. Дианов-Клоков В. И., Докл. АН СССР, 1955, 105, № 2, 290—293

Для проверки гипотезы о димеризации O_2 в «Ван-дер-ваальсовы молекулы» $(O_2)_2$ на автоматич. спектрофотометре (РЖХим, 1955, 18950, 43200) определены абс. коэфф. поглощения жидкого кислорода в области 6800—3150 A при т-рах 78, 91 и 300°K. Найдено, что эквивалентная ширина полосы $(\Delta\nu)_э = \varepsilon / \varepsilon_m$ для полосы 6290 A равна ~350 *см*$^{-1}$; а для остальных полос ~300 *см*$^{-1}$; предполагается, что полоса 6290 A двойная. Распределение интенсивностей в спектре позволяет сгруппировать полосы в 3 группы (по комбинационному принципу Эллиса — Кнезера): I $2^3\Sigma \rightarrow 2^1\Delta$; II $2^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta + {}^1\Sigma$; III $2^3\Sigma \rightarrow 2^1\Sigma$. В группах I и III головные полосы 6290 и 3808 A менее интенсивны, чем вторые, с которых начинается монотонный спад интенсивности, а в группе II спад начинается с головной полосы. Температурная зависимость интенсивностей в группах I и III одинаковы, а для группы II меньше, чем для I и III. Ширина, форма и положение полос в жидком кислороде таковы же, как в сжатом кислороде (РЖХим, 1955, 36647). Очевидно, что спектр жидкого и сжатого кислорода в области 6300—3150 A связан не с наружными электронами, а с более глубоко расположенными не чувствительными к межмолекулярному взаимодействию. Е. П.

42305. Зависимость интенсивностей полос поглощения жидкого кислорода от содержания его в смеси с жидким азотом (область 6300—3150 A). Дианов-Клоков В. И., Докл. АН СССР, 1955, 105, № 3, 504—506

При исследовании зависимости интенсивностей полос поглощения жидкого кислорода в жидком азоте от конц-ии найдено, что интенсивность полос в области 6300—3150 A изменяется более сильно, чем пропорционально квадрату конц-ии O_2. Этот факт нельзя объяснить образованием ассоциаций $2O_2 \rightleftarrows (O_2)_2$; очевидно, происходит снятие запрета исследуемых электронных переходов благодаря влиянию возмущающего поля нескольких соседних молекул. Е. П.

42306. Методика изучения спектров испускания многоатомных молекул; спектры бензальдегида и ацетофенона. Робинсон (Techniques in the study of emission spectra of polyatomic molecules. The spectra of benzaldehyde and acetophenon. Robinson G. Wilse), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 8, 1384—1388 (англ.)

Источником возбуждения спектра являлся безэлектродный разряд, который поддерживался высокочастотным генератором типа Гартли при частоте ~ 10 *Мгц* и мощности до 60 *вт*. Пары исследуемых в-в протягивались с помощью ротационного масляного насоса через разрядную трубку из стекла пирекс с наклеенным на конце кварцевым окошком. Спектр разряда фотографировался кварцевым спектрографом с большой дисперсией. В парах бензальдегида наблюдается излучение в области 3650—5450 A, состоящее из большого числа (свыше 100) резких полос. Наиболее интенсивные из них совпадают с полосами, наблюдавшимися ранее другими авторами в спектре флуоресценции и в спектре испускания бензальдегида в тлеющем разряде. В парах ацетофенона также наблюдается испускание в области 3650—5250 A, содержащее ~20 широких полос. Сопоставляя эти результаты с результатами ряда других работ, автор приходит к выводу, что наблюдаемые спектры в обеих молекулах соответствуют переходам между двумя синглетными состояниями. Обсуждается возможность применения разработанной методики для возбуждения спектров испускания других сложных молекул. Н. П.

42307. Спектр поглощения бензохинона. Асунди, Сингх (Absorption spectrum of benzoquinone. Asundi R. K., Singh Rama Shankar), Nature, 1955, 176, № 4495, 1223—1224 (англ.)

Исследован спектр поглощения паров бензохинона в УФ- и видимой области в интервале 0—100°. Найдено три системы полос с максимумами при 2500, 2800 и

4100—5000 А. Полосы первой системы, диффузные и широкие, монотонно спадают по интенсивности в сторону меньших и больших длин волн, в то время как полосы второй системы (~100 полос) спадают по интенсивности только в сторону длинных волн. Длинноволновая система состоит из 175 очень резких полос, большинство которых двойные или тройные. В этой системе наблюдены постоянные разности частот 37, 64 и 92 *см*$^{-1}$ с длинноволновой стороны и 36 *см*$^{-1}$ с коротковолновой. Первые две системы интерпретируются в предположении симметрии молекулы D_{2h} как разрешенные переходы $B_{1u} \leftarrow A_{1g}$ (2500 А) и $B_{3u} \leftarrow A_{1g}$ (2800 А); третья система полос, повидимому, относится к запрещенному переходу $^1A_{1u} \leftarrow A_{1g}$, запрет с которого частично снимается при комбинации с несимметричным колебанием. Полоса чисто электронного перехода этой системы расположена при 21512 *см*$^{-1}$. В. А.

42308. Колебательная структура спектра флуоресценции нафталина. II. Нафталин в дуроле. Вольф (Die Schwingungsstruktur des Naphthalin-Fluoreszenzspektrums. II. Naphthalin in Durol. Wolf Hans Christoph), Z. Naturforsch., 1955, 10a, № 244—248 (нем.)

На установке, описанной ранее (Сообщение I, РЖХим, 1956, 38685), исследовалась колебательная структура спектра флуоресценции р-ра нафталина в дуроле при т-ре жидкого воздуха. Спектр флуоресценции твердого р-ра отличается от соответствующего спектра р-ра в сп. повышенной интенсивностью полосы 0—0 и иной колебательной структурой. В спектре выделяется так называемая «разрешенная» часть, начинающаяся от полосы 0—0 и содержащая полносимметрич. колебания 510, 760, 1025 и 1380 *см*$^{-1}$, и «запрещенная» часть, идущая от полосы, соответствующей сочетанию перехода 0—0 с колебанием 510 *см*$^{-1}$, и также содержащая те же колебания. Спектр флуоресценции р-ра нафталина в спирте сопоставляется «запрещенной» части спектра р-ра в дуроле. В работе показывается, что трактовка Мак-Клуром этих серий полос как двух взаимно перпендикулярно поляризованных переходов в молекуле нафталина (РЖХим, 1956, 38684) необоснована, так как является следствием произвольного выбора этим автором ориентации молекулы нафталина в кристалле дурола. В. Б.

42309. Теоретическое и экспериментальное исследование ультрафиолетовых спектров поглощения некоторых метилзамещенных бензакридинов. Шётен, Быу-Хой, Шальве, Додель, Паж, Ру, Руайе (Étude théorique et expérimentale des spectres d'absorption dans l'ultraviolet de quelques dérivés méthylés des benzacridines angulaires. Cheutin Andrée, m-lle, Buu-Hoï N. P., Chalvet Odilon, Daudel Raymond, Pages Monique, m-me, Roux Monique, m-me, Royer René), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 1, 52—54 (франц.)

Исследованы УФ-спектры поглощения 1,2-бензантрацена, 5,6-бензакридина и его 2- и 10-метил- (**I** и **II**), 1,10-,2,10-диметил- (**III** и **IV**), 1,3,10-триметилпроизводных, 7,8-бензакридина и его 2-, 4- и 10-метил- (**V**, **VI** и **VII**), 1,10-, 2,10- и 3,10- диметил- (**VIII**, **IX** и **X**), 1, 3, 10-триметил- и 1, 3, 4, 10-тетраметилпроизводных. У **V** метильная группа не вызывает смещения $\lambda_{макс}$ по сравнению с неметилированным углеводородом, у **I**, **II**, **IV** и **IX** наблюдается батохромный сдвиг, у **VI**, **VIII** и **X** — гипсохромный. Наблюдаемые сдвиги сопоставляются с предсказанными теоретически с помощью: а) метода ЛКАО, б) метода Коулсона (Proc. Roy. Soc., 1952, 65, 933), в) правила Брауна (Nature, 1952, 169, 286). Показано, что опытные данные не подтверждают предсказаний теории. Т. Р.

42310. К вопросу об относительном порядке расположения алкильных групп, присоединенных к ненасыщенным электроноакцепторным системам, по способности к отдаче электрона. Суини, Шуберт (Regarding the inherent order of electron release by alkyl groups attached to electron demanding unsaturated systems. Sweeney W. A., Schubert W. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 18, 4625—4626 (англ.)

Исследование УФ-спектров поглощения соединений типа $R—C_6H_4—Y$ показывает, что относительный порядок расположения алкильных групп по способности к передаче электрона группе Y не совпадает с порядком, следующим из теории, основанной на представлении о сверхсопряжении СО (связями С—Н). Наибольший разброс $\lambda_{макс}$ и ε наблюдается в тех случаях, когда группа Y обладает большим сродством к электрону. Наблюдаемое расхождение между спектральными данными и данными по измерениям ионизационных потенциалов, с одной стороны, и кинетическими данными, с другой,может быть объяснено стерич. препятствиями сольватации, играющими значительную роль в кинетике р-ций, требующих значительного переноса заряда в переходном состоянии. Указанное обстоятельство не играет существенной роли в процессе поглощения света молекулой, совершающемся за короткое время, в течение которого перестройки сольватного комплекса не происходит. Указывается также ряд других причин, которые могут играть бо́льшую роль, чем сверхсопряжение связей С—Н, напр. сверхсопряжение связей С—С, индуктивный эффект и внутреннее дисперсионное взаимодействие. В. А.

42311. Стерические эффекты и спектры тетрациклонов. Шапиро, Беккер (Steric effects and spectra in the tetracyclones. Shapiro Elliot L., Becker Ernest I.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 19, 4769—4775 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1954, 12617) изучены спектры поглощения *о*-замещ. тетрафенилциклопентадиенонов (I): 2-(2′-хлорфенил)-3, 4, 5-трифенил-, 3-(2′-хлорфенил)-2, 4,5-трифенил-2,5-*бис*-(2′-хлорфенил)-3,4-дифенил- и 3,4-*бис*-(2′-хлорфенил)-2,5-дифенилциклопентадиенонов в бензоле. **I** получены конденсацией соответствующих замещенных бензилов и дибензилкетонов (с катализатором $(C_6H_5CH_2)(CH_3)_3NOH$). Приведены кривые поглощения. При замещении в фенильных кольцах в α-положениях пик незамещ. 512 *мμ* сдвигается сильно гипсохромно и гипохромно, а второй пик 342 *мμ* характеризуется гиперхромным сдвигом; при замещении в фенильных кольцах в β-положениях эффект обратный. Полученные результаты, по мнению авторов, показывают, 1) что данное ранее отнесение максимумов поглощения в спектрах тетрациклонов к определенным электронным переходам (РЖХим, 1954, 12617) подтверждается и 2) что при введении ортозаместителей в одну часть тетрациклоновой системы последняя выводится из плоскости центрального кольца, и интенсивность соответствующего ей пика в спектре уменьшается (гипохромный сдвиг) с одновременным увеличением ε пика незамещ. части (гиперхромный сдвиг). Отмечено, что ε более чувствительно к изменению угла между кольцами, чем $\lambda_{макс}$. О. Г.

42312. Спектры поглощения нитро- и фторпроизводных фенантрена, трифенилена и пирена. Бейвин, Дьюар (Absorption spectra of nitro- and fluoro-derivatives of phenanthrene, triphenylene, and pyrene. Bavin P. M. G., Dewar H. J. S.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4486—4487 (англ.)

Получены УФ-спектры поглощения 1-, 2-, 3-, 4- и 9-фторфенантренов; 1-, 2-, 3-, 4- и 9-нитрофенан-

тренов; 1- и 2-фтортрифениленов; 1- и 2-нитротрифениленов; 1-фтор- и 1-нитропиренов. Приведены $\lambda_{макс}$ и $\lg \varepsilon_{макс}$. М. Д.

42313. Потенциометрическое и спектрофотометрическое исследование 8-оксихинолина и его производных. XIII. Растворимость и ультрафиолетовые спектры внутрикомплексных соединений некоторых металлов с 7-нитро-8-оксихинолин-5-сульфоновой кислотой. Нясянен, Уситало (Potentiometric and spectrophotometric studies on 8-quinolinol and its derivatives. XIII. Solubility and ultraviolet spectra of some metal chelates of 7-nitro-8-quinolinol-5-sulphonic acid. Näsänen Reino, Uusitalo Eino), Acta chem. scand., 1955, 9, № 7, 1222—1229 (англ.)

Спектр поглощения 7-нитро-8-оксихинолин-5-сульфоновой к-ты (H_2A) в УФ-области имеет максимумы при 365 и 284 *мμ*. Анион HA^- имеет 3 максимума поглощения 238, 293 и 381 *мμ*, причем последний максимум авторы приписывают нитрогруппам. Анион A^{2-} имеет 4 максимума 235, 294, 334 и 420 *мμ*. Спектры поглощения внутрикомплексных соединений H_2A с Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} очень сходны между собой и имеют 3 максимума при 290—291; 340—345 и 395—403 *мμ*. Основываясь на сходстве этих спектров и спектров поглощения аниона A^{2-}, авторы считают связь между металлом-комплексообразователем и аддендами главным образом ионной. H_2A образует с двухвалентными металлами (M) 2 ряда сравнительно мало растворимых соединений: $M(HA)_2$ и MA. Произведения растворимости (ПР) образующихся соединений, определенные ранее описанным потенциометрич. (РЖХим, 1955, 23510) и спектрофотометрич. методами, хорошо согласуются между собой. Добавки посторонних электролитов (KCl и $NaNO_3$), как обычно, вызывают уменьшение показателя ПР, причем эксперим. данные укладываются для соединений $M(HA)_2$ и MA в следующие ур-ния: $p\text{ПР}_{M(HA)_2} = p\text{ПР}^{\circ}_{M(HA)_2} - [3{,}05\sqrt{I}/(1+1{,}5\sqrt{I})] + BI$ и $p\text{ПР}_{MA} = p\text{ПР}^{\circ}_{MA} - [4{,}07\sqrt{I}/(1+1{,}5\sqrt{I})] + BI$, где I — ионная сила р-ра. Показатели термодинамич. значений $\text{ПР}^{\circ}_{M(HA)_2}$ для соединений Ba, Sr и Ca при 25° составляют соответственно 8,75; 9,42 и 9,54. Для соединений Ba, Sr, Ca, Mg, Cd, Mn, Zn, Pb, Co, Ni и Cu типа MA, показатели термодинамич. значений ПР_{MA} при 25° соответственно равны 7,76, 7,86; 9,49, 6,50; 8,90; 8,11; 9,08; 10,35; 8,96; 9,66 и 11,87. Во всех случаях, кроме соединений Ba, Sr и Ca с их аномально низкой растворимостью, величины ПР уменьшаются с увеличением второго ионизационного потенциала атома металла. Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 18855. Н. П.

42314. Спектры поглощения и строение молекул. Сообщение 4. Влияние характера заместителя на цветность солянокислых солей производных фенилгидразон-9-акридилового альдегида. 5. Спектральные исследования спиртовосолянокислых растворов хлорпроизводных хлоргидрата фенилгидразона-9-акридилового альдегида. Хархаров А. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 5, 880—889; 1955; № 6, 1071—1077

4. Исследованы спектры поглощения в области 210—800 *мμ* производных хлоргидрата фенилгидразон-9-акридилового альдегида (I), содержащих в положении 4′ фенильного ядра различные заместители (R). Эти соединения имеют три полосы поглощения с максимумами в зонах 240—260, 350—370 и 520—715 *мμ*. Обсуждается влияние R в I на положение $\lambda_{макс}$ длинноволновой полосы для R = H, NO_2, CHO, $COCH_3$, SO_2NH_2, COOH, $\overset{+}{N}H_3$, Cl, SO_3H, Br, SCN, J, $CH=N-NHC_6H_5$, $N=NC_6H_5$, CH_3, $N=NC_6H_4OCH_3$, $NHCOC_6H_5$, OH, OCH_3, OC_2H_5, NHC_6H_5, $NHC_6H_4OCH_3$. Кроме того, было измерено поглощение дихлоргидрата дигидразона из 4′,4″-дигидразиндифениламина и 9-акридилового альдегида. Введение электроположительных заместителей и удлинение сопряженной цепи вызывает батохромное, а введение электроотрицательных заместителей — гипсохромное смещение $\lambda_{макс}$. Действие заместителя складывается из его индуктивного влияния и его взаимодействия с системой π-электронов молекулы — эффекта сопряжения. На основании наблюдаемых сдвигов $\lambda_{макс}$ автор располагает заместители в приведенном выше порядке, начиная с сильно электроотрицательных и кончая сильно электроположительными группами. На примере групп SCN и NHCOR показано, что введение электроотрицательных группировок (— CN, — COR) в электроположительные группы (— SH, NH_2) сильно ослабляет электроположительные свойства последних. Увеличение длины сопряженной цепи вызывает батохромный сдвиг.

5. Измерены спектры поглощения в видимой и УФ-области (210—700 *мμ*) производных фенилгидразона 9-акридилового альдегида (I), содержащих в фенильном остатке 1,2,3 и 4 атома хлора, в этиловом спирте и их хлоргидратов (II) в 0,2 н. спирт. р-ре HCl. Приведены кривые поглощения II и таблицы $\lambda_{макс}$ длинноволновых полос. Все исследованные II имеют 3 полосы поглощения с $\lambda_{1макс}$ 250 *мμ*, $\lambda_{2макс}$ 360 *мμ* и $\lambda_{3макс}$ от 509 до 562 *мμ*, причем $\varepsilon_1 > \varepsilon_3 > \varepsilon_2$ за исключением тетрахлорпроизводных, у которых $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3$. Вступление атомов Cl в I и II не влияет на положение λ_1 и λ_2, но вызывает гипсохромные сдвиги (ГС) λ_3, причем в случае монохлорпроизводных ГС изменяются в порядке *о* > *м* > *п* в соответствии с индуктивным влиянием заместителя. По мере накопления атомов Cl ГС увеличиваются, причем наблюдаются небольшие отклонения от аддитивности действия заместителей в сторону увеличения реальных ГС по сравнению с вычисленными. В тетрахлорзамещ. наоборот $\text{ГС}_{опытн} < \text{ГС}_{вычисл.}$, что объясняется наличием в этом случае пространственных препятствий копланарному расположению молекулы. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 35000. Н. С.

42315. Спектрохимическое исследование микроскопических кристаллов. VII. Спектры поглощения комплексов *транс*-дигалогено-*бис*-(этилендиамино)-кобальта (III). Ямада, Накахара, Симура, Цутида (Spectrochemical study of microscopic crystals. VII. Absorption spectra of trans-dihalogeno-bis (ethylenediamine)-cobalt (III) complexes. Yamada Shoichiro, Nakahara Akitsugu, Shimura Yoichi, Tsuchida Ryutaro R.), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 3, 222—227 (англ.)

Исследованы кривые поглощения кристаллов перхлората *транс*-дихлор-*бис*-(этилендиамино)-кобальта (III) (I), бромида бромгидрата дигидрата *транс*-дибром-*бис*-(этилендиамино)-кобальта (III) (II) и хлорида хлоргидрата дигидрата *транс*-дихлор-*бис*-(этилендиамино)-кобальта III (III) в поляризованном свете. Все эти кристаллы окрашены в зеленоватые цвета и показывают заметный дихроизм. Более ранние измерения дихроизма III (Yamada S., Tsuchida R., Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, 25, 127) признаются авторами неточными, так как результаты противоречат рентгеноструктурным исследованиям (Nakahara A., Saito Y., Kuroya H., Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, 25, 331). В спектрах I и III найдены три полосы поглощения: 625, 428 и 300 *мμ*. Предположив, что первая полоса спектра принадлежит поглощению, поляризованному

вдоль направления цепочки Cl—Co—Cl в кристалле III, авторы находят согласие между своими и рентгеноструктурными данными (расчет ведется по модели ориентированного газа). Следствием этого явилась интерпретация второй полосы как поглощения, поляризованного в плоскости, которая образована атомом Co и четырьмя атомами азота. Подобие спектров I и III объясняется идентичностью как в строении самого комплекса, так и в поляризации поглощения в нем. Обнаруженные в спектре II полосы 667, 461 и 349 *мμ* интерпретируются как аналоги полос спектров I и III и расшифровываются так же. Полученные результаты позволяют авторам сделать вывод, что первые полосы в спектрах любых *транс*-дигалогенокомплексов должны быть поляризованы вдоль цепочки X—Co—X, а вторые — в плоскости, образованной атомом Co и четырьмя атомами азота. Сообщение VI см. РЖхим, 1956, 6127. В. Б.

42316. Спектрохимическое исследование микроскопических кристаллов. VIII. Спектры поглощения *бис*-циклопентадиенильных соединений железа и кобальта. Ямада, Накахара, Цутида (Spectrochemical study of microscopic crystals. VIII. Absorption spectra of dicyclopentadienyl-compounds of iron and cobalt. Yamada Shoichiro, Nakahara Akitsugu, Tsuchida Ryutaro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 7, 465—469 (англ.)

Более подробное изложение опубликованного ранее сообщения (РЖХим, 1955, 6988). Указано новое значение 3-го максимума $120 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$ Дополнительно проведено аналогичное исследование для микроскопич. кристаллов перхлората *бис*-циклопентадиенила Co (III) (I) в области 2400—2700 A. Обнаружены максимумы при 74, 96 и $115 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$ Для первых двух $\alpha=1,62$ и 1,38 (обозначения см. ссылку). Интерпретация аналогична данной для ферроцена (II). Авторы выводят общие правила дихроизма для I и II: 1) две полосы поглощения в более длинноволновой области обусловливаются главным образом электронами координационных связей атома металла; поглощение, перпендикулярное плоскости колец, сильно гиперхромно по сравнению с поглощением в плоскости колец, 2) для полос циклопентадиенильных колец поглощение в плоскости колец несколько батохромно по сравнению с перпендикулярным поглощением. Сравнение полученных данных с данными по дихроизму соединений с бензольными кольцами показывает, что электронное состояние циклопентадиенильных радикалов в I и II отличается от электронного состояния π-электронных систем в обычных комплексах металлов и в производных бензола. Предполагается, что в I и II π-электроны циклопентадиенильных колец оттянуты к атому металла и образуют с ним координационную связь. Из сопоставления положения полосы циклопентадиенильных колец в I, II, а также $Ni(C_5H_5)_2$ (97,5), $Ru(C_5H_5)_2$ (142,9) авторы заключают, что в I и II и особенно в $Ru(C_5H_5)_2$ π-электроны колец оттянуты к атому металла и образуют более прочные связи, чем в $Ni(C_5H_5)_2$. М. П.

42317. Изучение комплексов трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом. II. Спектры поглощения комплексов *бис*-(диметилглиоксимато)-кобальта и *бис*-(моно-O-метил-диметилглиоксимато)-кобальта. Накахара (Studies on dimethylglyoximato-cobalt (III) complexes. II. Absorption spectra of bis-(dimethylglyoximato)- and bis-(mono-O-methyl-dimethylglyoximato)-cobalt (III) complexes. Nakahara Akitsugu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 3, 207—212 (англ.)

Получены спектры поглощения $[Co(NH_3)_2(DCH_3)_2]Cl \cdot 1,5H_2O$ (I), $H[Co(DCH_3)_2(NO_2)_2]$ (II), $[Co(NH_3)_2(DH)_2]Cl \cdot 5H_2O$ (III), $H[Co(DH)_2Cl_2]$ (IV), $H[Co(DH)_2Br_2]$ (V), $[Co(NH_3)(DH)_2Cl]$ (VI), $NH_4[Co(DH)_2(NO_2)_2] \cdot H_2O$ (VII), $[Co(H_2O(DH)_2(NO_2)]$ (VIII), $[Co(NH_3)(DH_2)(NO_2)](IX)$, $H[Co(DH)_2(NO_2)_2]$ (X), где $DCH_3 = H_3CC(NOCH_3)C(NO)CH_3$ (XI) и $DH = H_3CC(NOH)C(NO)CH_3$ (XII) в области 200—650 *мμ* в воде, метиловом спирте с добавками HCl или HBr, 50%-ной уксусной к-те и этиловом спирте. В спектрах комплексов Co обычно наблюдаются два максимума: в видимой области, обусловленный электронным переходом в ненасыщ. оболочке центрального иона, и в ближней УФ-области, приписываемый переходам в координационных электронах. Темнокоричневый цвет III, IV и VI и подобие их спектров автор объясняет тем, что упомянутый второй максимум комплекса Co перекрыт сильной полосой «собственного» поглощения иона диметилглиоксимата. Кривые поглощения VII, VIII и IX также сходны между собой и имеют заметный максимум около 345 *мμ*, обусловленный собственным поглощением нитрогруппы. Спектры поглощения *бис*-(моно-O-метилдиметилглиоксиматных) комплексов (I и II) похожи на спектры соответствующих диметилглиоксиматных комплексов (III и X), но первые смещены в длинноволновую сторону. Автор объясняет этот сдвиг отсутствием водородных связей в первых из упомянутых производных кобальта и наличием их во вторых. Это обусловливает бóльшую стабильность диметилглиоксиматных комплексов. Два диметилглиоксиматных иона, соединенных водородными связями, представляют собой тетрадентатную группу. I получен кипячением в течение 10—15 часов хлористого хлоропентамминокобальта III, монометилового эфира диметилглиоксима (XI) и активированного угля в спиртоводной смеси на водяной бане; II получен колич. осаждением из горячего р-ра гексанитритокобальтиата Na при добавлении XI; II почти не растворим в воде и спирте, плохо растворим в CH_3COOH; при взаимодействии с конц. H_2SO_4 воспламеняется со взрывом, диамагнитен; IV и V получены окислением на воздухе смеси конц. водн. р-ра $(CH_3COO)_2Co$ и небольшого избытка диметилглиоксима и осажден добавлением конц. HCl или HBr. Сообщение I, РЖХим, 1955, 42803. В. Б.

42318. Изучение комплексов трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом. III. Прямое доказательство плоской координации двух диметилглиоксиматных ионов в комплексах *бис*-диметилглиоксиматокобальта (III). Накахара (Studies on dimethylglyoximato cobalt (III) complexes. III. Direct evidence for the planar coordination of two dimethylglyoximate ions in bis-(dimethylglyoximato)-cobalt (III) complexes. Nakahara Akitsugu), Bull. Chem. Soc., Japan, 1955, 28, № 7, 473—475 (англ.)

В сообщении II автор высказал предположение, что исключительная устойчивость комплексов *бис*-диметилглиоксимато-кобальта (III) связана главным образом с наличием водородных связей O—H—O в комплексном радикале. Прочные водородные связи могут образоваться только в том случае, если два остатка диметилглиоксима (DH) находятся в одной плоскости. Исследованы ИК-спектры поглощения $H[Co(DH)_2Cl_2]$ (I) и $Co(DH)_3$ (II) (РЖХим, 1955, 9372). Кривая поглощения I сходна с кривой для никельдиметилглиоксима (III), а кривая поглощения II в значительной степени отличается от кривых I и III, напр. в области 3600—3300 *см*$^{-1}$ или 1800—1670 *см*$^{-1}$. Рентгеноструктурный анализ показал, что молекула III имеет плоское строение и содержит четыре пятичленных кольца с очень короткими водородными связями O—H—O (РЖХим, 1954, 15975) и частота колебания этой водородной связи равна только 1775 *см*$^{-1}$. Сходство спектров

I и III в области от 5000 до 1670 *см*$^{-1}$ заставляет предположить плоскостную координацию двух DH вокруг Co в I. С другой стороны, кривая II, в котором нельзя ожидать плоскостной координации DH-ионов, отличается в значительной мере от кривых I и III. Частота колебания водородной связи I равна 1725 *см*$^{-1}$ и не обнаружена у II. Это является прямым доказательством плоской конфигурации двух ионов DH в I, так как такого рода водородная связь не возможна при другой конфигурации остатков DH вокруг центрального атома. Полоса колебания O—H на кривой I широкая и сдвинута слегка к более длинным волнам по сравнению с кривой III. Это можно объяснить наличием дополнительного протона, который имеется только у I, но не у III. Расстояние O—H—O в I оценивается из наблюдаемой частоты в $<2{,}5$ A. А. А.

42319. Колебательная структура полосы интеркомбинационного перехода гексахлоррениата (IV). Йёргенсен (Vibrational structure of a spin-forbidden band of hexachlororheniate (IV). Jørgensen Chr. Klixbüll), Acta chem. Scand., 1955, **9**, № 4, 710—712 (англ.)

Исследованы спектры поглощения ионов $ReCl_6^{2-}$ (I) и $ReBr_6^{2-}$ (II) в водн. р-рах соответствующих галоидоводородных к-т. В спектре I в длинноволновой области наблюдаются две полосы поглощения, одна из которых (длинноволновая) обнаруживает отчетливую тонкую структуру и состоит из семи компонент, расположенных при 13730, 13900, 14030, 14180, 14330, 14510 и 14630 *см*$^{-1}$, соответствующих изменениям колебательного кванта ($\sim$150 *см*$^{-1}$) соответственно на $\Delta n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$ и 4. В спектре II тонкая структура длинноволновой полосы выражена менее отчетливо. Для величины колебательного кванта найдено значение $\Delta\nu = 100$ *см*$^{-1}$, что согласуется с различием во влиянии масс Cl и Br на величину колебательного кванта. Автор отвергает данную ранее интерпретацию (РЖХим, 1956, 42294), согласно которой ширина полосы в спектрах соединений переходных элементов определяется различием геометрич. параметров иона в основном и возбужденном состояниях, так как в случае I и II ввиду малой величины колебательных квантов, это соответствовало бы бо́льшим Δn и, вследствие значительной ангармоничности колебаний этих ионов,— большим смещениям от равновесного положения ($\sim$0,4A). Автор придерживается другой точки зрения (Степанов Б. Н., Ж. эксперим. и теор. физики, 1951, **21**, 1158), согласно которой расширение полосы связано с действием соотношения неопределенностей на передачу энергии возбужденного состояния механич. колебаниям окружающих молекул. При скорости передачи 10^6 *см/сек* это будет соответствовать полуширине $\Delta\nu = \sim 3300$ *см*$^{-1}$. В. А.

42320. Закон Вавилова. Степанов Б. И., Успехи физ. наук, 1956, **58**, № 1, 3—36

Обзор работ С. И. Вавилова по зависимости выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света. М. Д.

42321. Межмолекулярный перенос энергии в явлении сенсибилизованной люминесценции органических систем. II. Теренин А. Н., Ермолаев В. Л., Успехи физ. наук, 1956, **58**, № 1, 37—68

Обзор. Часть I см. Успехи физ. наук, 1951, **43**, 347. М. Д.

42322. Динамика бинарных гидридов. Лонгет-Хиггинс, Браун (The dynamics of binary hydrides. Longuet-Higgins H. C., Brown D. A.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 1-2, 60—67 (англ.)

Расчет частот колебаний молекул основан на теореме, гласящей, что сила, действующая на ядро в молекуле, равна сумме сил отталкивания от других ядер и сил притяжения, исходящих от электронного облака. Для гидридов CH_4, SiH_4, GeH_4 внутримолекулярный потенциал имеет вид: $V = \text{const} - (3e^2/8r_0^2)\Sigma_{i<j}\delta r_{ij} + (3\sqrt{6}e^2/8r_0^2)\Sigma\delta_{ri} + (3\sqrt{6}e^2/32r_0^3)\Sigma\delta r_{ij}^2 + (2\pi\rho_H - (3\sqrt{6}/8r_0^3))e^2\Sigma\delta r_i^2$, где r_i — расстояние протона H_i от центрального атома, r_{ij} — расстояние между двумя протонами, r_0 — равновесная длина связи, ρ_H—электронная плотность на рассоянии r_0 от центрального атома. Из приравнивания V и потенциала в центрально-силовой системе координат, найденного Деннисоном (Dennison D. M., Astrophys. J., 1925, **62**, 84), следуют ур-ния для квадратов частот колебаний. В частности, для частоты вырожденных деформационных колебаний ν_2: $\lambda_2 = 4\pi^2\nu_2^2 = 9\sqrt{6}e^2/32\,mr_0^3$. Таким образом, эта частота зависит только от r_0 и не зависит от ρ_H. Для гидридов XH_2 потенциал является функцией межатомных расстояний, расстояния центра электронного облака от X и значений ρ в точках X и H. ρ_X вычисляется из элементарных ур-ний электростатистики, а ρ_H выражается через частоту антисимметричных колебаний ν_3. Затем по найденным ρ_X и ρ_H вычислены ν_1 и ν_2 для H_2O, H_2S, H_2Se. Аналогичный метод расчета используется для вычисления ρ_X, ρ_H и частот колебаний NH_3, PH_3, AsH_3. Вычислены также дипольные моменты названных шести молекул. Согласно расчету, дипольные моменты возрастают с возрастанием порядкового номера центрального атома, тогда как в действительности имеет место их убывание. М. К.

42323. Молекулярная потенциальная функция нового вида и применение ее к анализу молекулярных колебаний. Словинский (New form of molecular potential function for use in molecular vibrational analysis. Slowinski Emil J., Jr), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1933—1935 (англ.)

Взамен обычно применяемой в расчетах функции потенциальной энергии молекулы вида $V = {}^1/_2\,\Sigma k_{il}\Delta L_{il}^2 + {}^1/_2\Sigma k_j\Delta A_j^2$, где ΔL_{il} и ΔA_j — соответственно изменения равновесных расстояний и углов, k_{il} и k_j — силовые постоянные, предлагается новая функция $V = {}^1/_2\,k_{il}[L_{il} - \lambda_{il0}]^2 + {}^1/_2\,\Sigma k_j(A_j - \alpha_{j0})^2$, где λ_{il0} и α_{j0} — расстояния и углы для конфигурации, характеризующейся полным отсутствием внутримолекулярного напряжения. Замена ΔL_{il} и ΔA_j соответственно на $L_{il} - \lambda_{il0}$ и $A_j - \alpha_{j0}$ мотивируется тем, что параметры равновесной конфигурации молекулы в общем случае не совпадают с λ_{il0} и α_{j0}. Для нелинейной молекулы XY_2 получены соотношения, связывающие частоты молекул с силовыми постоянными и с λ_{il0} и α_{j0}. При этом учитывается, что в конфигурации, характеризующейся отсутствием напряжения, имеет место равенство сил, выражаемое дополнительными соотношениями: $(k_s/L_{120}^2)(A_{so} - \alpha_{so}) = (k_{XY}D/C)(1 - \lambda_{120}/L_{120})$ и $k_{XY}(1 - \lambda_{120}/L_{120}) + 2k_{YY}C^2(1 - \lambda_{130}/L_{130}) = 0$, где $C = \sin(A_{so}/2)$, $D = \cos(A_{so}/2)$, $\lambda_{120} = \lambda_{230}$ и $L_{120} = L_{130}$. Спец. расчеты с привлечением данных по изотопич. молекулам показали, что постоянная k_{YY} мала (для H_2O составляет $\sim 1\%$ от k_{XY}) и ею можно пренебречь. В этом случае определение силовых постоянных может быть выполнено независимо из данных по частотам каждой конкретной молекулы. Предложенным методом вычислены постоянные A_{s0}^0, k_{XY}, k_s/L_{120}^2, α_{s0}^0 и $\lambda_{120}/L_{120} - 1$ (A_{so} и α_{so} в градусах, k_{XY} и k_s^2/L_{120} в

10^5 *дн/см*): H_2O 105; 7,5823; 0,8544; 120,5; 0,0397; D_2O 105; 7,7075; 0,8986; 122,7; 0,0470; H_2Se 90; 2,9716; 0,4852; 121,3; 0,0893; D_2Se 90; 3,0412; 0,4651; 122,7; 0,0874; F_2O 104; 4,7565; 1,4264; 145,9; 0,2805; Cl_2O 111; 4,4255; 1,0241; 150,8; 0,2337; SO_2 120; 9,8886; 0,9442; 129,9; 0,0285. Основываясь на том, что вычисленные $\alpha_{i0} > A_{i0}$, автор делает заключение о наличии сил притяжения между несвязанными атомами Y. В. А.

42324. **Внутримолекулярный потенциал.** Симаноути (分子内ポテンシアルについて. 島内武彦), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 4, 266—269 (япон.)

Предложено выражение для внутримолекулярного потенциала: $V = \Sigma K'_i r_{0i} \Delta r_i + {}^1/_2 \Sigma K_i (\Delta r_i)^2 + \Sigma H'_{ij} \times r_{0i} r_{0j} \Delta \alpha_{ij} + {}^1/_2 \Sigma H_{ij} r_{0i} r_{0j} (\Delta \alpha_{ij})^2 + \Sigma F'_{ij} q_{0ij} \Delta q_{ij} + {}^1/_2 \Sigma F_{ij} (\Delta q_{ij})^2$, где r — длина связи, α — валентный угол, q — расстояния между несвязанными атомами, индекс «0» означает равновесные значения, K, H, F — силовые постоянные. Сопоставлены силовые постоянные для 18 молекул типа AB_4. При этом выражении большое число наблюдаемых частот можно описать с помощью относительно небольшого числа силовых постоянных. Силовые постоянные для несвязанных атомов согласуются с силами отталкивания между атомами соответствующего инертного газа. Силовые постоянные, найденные из одних молекул, могут быть использованы для расчета колебательных частот других молекул в хорошем согласии с эксперим. данными для многих случаев.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 3, 1086. M. Kubo.

42325. **Колебательные спектры геликоидальных молекул: правила отбора в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния, интенсивности и приблизительные значения частот.** Хигс (The vibration spectra of helical molecules: infra-red and Raman selection rules, intensities and approximate frequencies. Higgs P. W.), Proc. Roy. Soc., 1953, **A220**, № 1143, 472—485 (англ.)

Выведены правила отбора в ИК-спектре и спектре комб. расс., выражения для интенсивностей и приближенных значений частот для геликоидальных цепочечных молекул бесконечной длины с периодически повторяющимся чередованием атомов (тип полипептидов). При выводе соотношений для интенсивности авторы предполагали, что повторяющиеся звенья молекулы слабо взаимодействуют друг с другом. При применении соотношений для частот основных колебаний геликоидальных молекул к молекулам полипептидов существенно образование водородных связей между различными частями молекулы, что, однако, также не учитывалось в расчете. Указывается, что большинство теоретич. выводов работы может быть применено к реальным молекулам, где предполагаемая геликоидальная симметрия нарушена различными алкильными привесками. В. А.

42326. **Инфракрасный спектр монофторида серы.** Барсело, Отеро (El espectro infrarrojo del monofluoruro de azufre. Barceló José R., Otero Clara), An. Real soc. española fis. y quím., 1955, **B 51**, № 3, 223—226 (исп.; рез. англ.)

Исследовался ИК-спектр газообразного F_2S_2 в области 400—2000 $см^{-1}$. Наблюдались полосы 526, 745, 807 и 1332 $см^{-1}$. Первые полосы имеют вращательную структуру. Авторы считают частоту 1332 $см^{-1}$ составной 807 + 526 и приходят к выводу, что молекула F—S—S—F имеет либо *цис*-строение с симметрией C_{2v}, либо неплоское строение с симметрией C_2. *Транс*-форма C_{2h} исключается. М. В.

42327. **Валентное колебание C=O кетонов в жидком состоянии.** Жозьен, Лакомб, Леконт, Матьё (La vibration de valence ν(C=O) des cétones a l'état liquide. Josien Marie-Louise, m-lle, Lascombe Jean, Lecomte Jean, Mathieu Jean-Paul), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 20, 1982—1983 (франц.)

Сопоставление положения частот валентных колебаний C=O, найденных по спектрам комб. расс. и ИК-спектрам поглощения в кетонах, показывает, что отклонение не превосходит ~3 $см^{-1}$ (для ацетона, диэтил- и дипропилкетонов) и 1 $см^{-1}$ (для метилнонилкетона и др.) при ошибке опыта в 2 $см^{-1}$. Эти результаты отвергают предположение о димеризации молекул кетонов по карбонильной группе с появлением двух колебаний C=O: симметричного, проявляющегося в спектрах комб. расс., и антисимметричного, наблюдаемого в ИК-спектрах. Ю. Е.

42328. **Колебательные частоты карбонильной группы некоторых алифатических кетонов.** Лакомб, Жозьен (Fréquences de vibration du groupement carbonyle pour quelques cétones aliphatiques. Lascombe Jean, Josien Marie-Louise, m-lle), Bull. Soc. chem. France, 1955, № 10, 1227—1229 (франц.)

Тщательно измерено положение частот вал. кол. C=O ацетона, диэтил-, дипропил-, дибутил-, метилэтил-, метилпропил-, метилизобутил-, метиламил-, метилгексил-, метилнонил- и этилпропилкетонов в ИК-спектрах р-ров в CCl_4 и жидких кетонах, а также в спектрах комб. расс. жидкостей. Установлено повышение частот C=O при переходе от жидкости к р-ру в CCl_4, равное + 4 $см^{-1}$ для кетонов с короткой алифатич. цепочкой (ацетон, диэтилкетон и др.) и +2 $см^{-1}$ для кетонов с более длинной цепью (дипропил-, метилгексилкетон и др.). Понижение частот в жидкости объясняется межмолекулярным взаимодействием ориентированных диполей — групп C=O. При этом меньшая разница (+2 $см^{-1}$) для более длинных молекул объясняется тем, что такая ориентация затруднена. Разветвление алифатич. цепочки почти не влияет на положение частоты C=O. Ю. Е.

42329. **Инфракрасные спектры замещенных ароматических соединений и их связь с химической реакционной способностью заместителей.** Беллами (The infrared spectra of substituted aromatic compounds in relation to the chemical reactivities of their substituents. Bellamy L. J.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2818—2821 (англ.)

Частоты деформационных CH-колебаний ароматич. кольца в области 770—850 $см^{-1}$ в ИК-спектрах 1,3-, 1,3,5- и 1,4-замещ. бензола (с замещающими группами CH_3, C_2H_5, OH, NO_2, OCH_3, Cl, Br, J и др.) сопоставлены с суммой соответствующих постоянных Гаммета (σ) этих заместителей. Установлена линейная зависимость между σ и ν (в $см^{-1}$). Для каждого типа замещения существует своя характерная прямая. Частоты в галогенозамещ. попадают на эти прямые при условии равенства нулю σ для галогенов. Для 1,4-производных линейная зависимость имеет место, если хотя бы один заместитель содержит двойную связь, сопряженную с кольцом (напр., NO_2). Для алкилбензолов с бо́льшим числом атомов C представляется возможным вычислить положения частот CH, исходя из полученной зависимости и величин σ в хорошем согласии с опытом. Ю. Е.

42330. **Строение силилизотиоцианата.** Мак-Дайармид, Маддок (The structure of silyl *iso*thiocyanate. MacDiarmid A. G., Maddock A. G.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 6, 411 (англ.)

Продукт взаимодействия силилиодида с тиоцианатом Ag является силилизотиоцианатом. Это подтверждается

ИК-спектром. Полоса деф. кол. SiH_3 с центром 947 *см*$^{-1}$ характеризуется чередованием интенсивностей вращательной структуры: с., сл., сл., так что молекула является симм. волчком с атомами Si, N, C, S на одной линии. При таком расположении естественно ожидать, что связь Si в значительной степени двойная. М. Д.

42331. Инфракрасные спектры поглощения тиофена, его моно- и дипроизводных. (Отнесение наблюдаемых полос к нормальным колебаниям). Идальго [Spectres d'absorption infrarouge du thiophene et de dérivés mono et disubstitués (attribution des modes de vibration aux bandes enregistrées). Hidalgo Antonio], J. phys. et radium, 1955, **16**, № 5, 366—372 (франц.)

Получены ИК-спектры тиофена, 2-метил-, 3-метил-, 2-этил-, 2-винил-, 2-ацетил-, 2-хлор-, 2-бром-, 2,5-диметил-, 2-ацетил-3-метил-,2-ацетил-4-метил-, 2-ацетил-5-метил-, 2-ацетил-5-хлор-, 2-ацетил-5-бром-, 2-ацетил-5-нитро-, 2,3-дихлор-, 2,4-дихлор-, 2,5-дихлор и 3,4-дихлортиофенов в области 2—25 μ. Дано следующее отнесение основных частот тиофена (симметрия C_{2v}) 469 (ν_{20}, B_2, непл. кол. CH), 604 (ν_8, A_1, деф. кол. кольца), 710 (ν_{19}, B_2, непл. кол. CH), 830 (ν_3, A_1, вал. кол. кольца), 869 (ν_{17}, B_1, деф. кол. кольца), 902 (ν_{16}, B_1, деф. кол. CH), 1033 (ν_5, A_1, вал. кол. кольца), 1082 (ν_7, A_1, деф. кол. CH), 1250 (ν_{15}, B_1, деф. кол. CH), 1358 (ν_4, A_1, вал. кол. кольца), 1410 (ν_6, A_1, деф. кол. CH), 1586 (ν_{14}, B_1, вал. кол. C = C), 3086 (ν_{13}, B_1, вал. кол. CH), 3120 (ν_{12}, B_1, вал. кол. CH); частоты в спектре комб. расс. 375 (ν_{21}, B_2, непл. кол. кольца), 565 (ν_{11}, A_2, непл. кол. CH), 686 (ν_{10}, A_2, непл. кол. CH), 748 (ν_{18}, A_2, деф. кол. кольца), 3078 (ν_2, A_1, вал. кол. CH), 3108 ν_1, A_1, вал. кол. CH). В монопроизводных тиофена наблюдается аналогичная совокупность частот, сходящихся в сторону коротких длин волн с ростом массы заместителя, напр. частота полносим. колебания ν_3 равна в 2-метилтиофене 742, 2-хлортиофене 686 *см*$^{-1}$. Различие между 2- и 3-замещенными наблюдается в области колебаний CH. Частоты кратных связей (C = C) в 2-винил- и (C = O) в 2-ацетилтиофене понижены благодаря сопряжению до 1620 и 1675 *см*$^{-1}$ соответственно. В спектре 2-винилтиофена характерны частоты непл. кол. группы CH_2 900 и 980 *см*$^{-1}$. В дипроизводных можно обнаружить соответствующие частоты тиофена, напр. частота ν_8 смещается в 2,5-диметилтиофене до 718 *см*$^{-1}$, в остальных соединениях она расположена в области 680—700 *см*$^{-1}$. Карбонильные полосы ацетилпроизводных находятся в области 1650—1665 *см*$^{-1}$. Ю. Е.

42332. Исследование химического строения изатина и его солей методом инфракрасных спектров поглощения. Шигорин Д. Н., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 6, 1033—1041

Измерены положения полос колебаний связей N—H и C=O в ИК-спектрах поглощения твердого, жидкого и газообразного изатина (I), насыщ. р-ров **I** в диоксане, ацетоне, этиловом спирте, пиридине и натриевой, серебряной и ртутной солей **I** в твердом виде. В спектрах солей полоса N—H отсутствует и наблюдается по одной полосе группы C=O (соответственно при 1695, 1735 и 1665 *см*$^{-1}$). Эксперим. данные показывают, что изатин в твердом и жидком состоянии, а также в исследованных р-рителях существует в виде амидной формы (I). Об этом свидетельствует наличие в исследованных спектрах двух полос групп C=O. Полоса N—H сильно размыта и смещена в область меньших частот, повидимому, вследствие образования водородных связей. В парах частота полосы N—H резко повышена, так как при высокой т-ре водородные связи разрываются. Неспособность изатина к образованию энольной формы объясняется неэффективностью π-электронного взаимодействия в форме (II), имеющей нечетное число π-электронов. Предполагается, что в твердом изатине и в расплаве молекулы последнего образуют ассоциаты-димеры. Наличие в спектрах солей одной полосы C=O и отсутствие полосы N—H, напротив, свидетельствует об энолятном строении последних (III). Изменение частоты валентного колебания группы C = O в зависимости от природы металла объясняется в рамках ранее развитых представлений (РЖХим, 1954, 47723; 1955, 3640, 18151, 48318, 51300) влиянием полярности связи O—M на σ—π-деформацию в связи C = O. Последняя больше для более полярной связи O—Na, в соответствии с чем частота C=O для натриевой соли изатина больше, чем для серебряной. Причина резкого снижения частоты C=O в ртутной соли иная. Предполагается, что оно обусловлено образованием дополнительных металлич. связей группы C=O с атомом ртути. В. А.

42333. Инфракрасный спектр поглощения гексаметилентетрамина. Шётен, Матье (Spectre d'absorption infrarouge de l'hexaméthylenetétramine. Cheutin Andrée, Mathieu Jean-Paul), J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 1, 106—107 (франц.)

В ИК-спектре монокристалла гексаметилентетрамина в области 500—4000 *см*$^{-1}$ найдено 55 полос. К основным частотам симметрии F_2 отнесены: 513 (ν_7), 674 (ν_8), 1007 (ν_9), 1240 (ν_{10}) — колебания в цикле, 2884 и 2948 *см*$^{-1}$ вал. кол. CH, 1438 деф. кол. CH_2, а также либрационные колебания 812 (L_y) и 1370 *см*$^{-1}$ (L_x). Остальные полосы отнесены к обертонам и составным тонам, Ю. Е.

42334. Письмо в редакцию. Леконт (Lettre à la rédaction. Lecomte J.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 7-8, 1026 (франц.)

Ответ на замечания ряда лиц относительно ИК-спектров иронов и иононов, опубликованных в обзоре автора (РЖХим, 1955, 42395). Е. П.

42335. Инфракрасная спектроскопия — метод исследования в органической химии. Джонс (Infrared spectrometry — a tool in organic chemistry. Jones R. Norman), Rec. Chem. Progr., 1955, **16**, № 4, 270—290 (англ.)

Обзор применений ИК-спектров к исследованию строения стероидов. М. Д.

42336. Низкие частоты в спектре комбинационного рассеяния жидкого четыреххлористого углерода. I. II. Симова П. Д., Минчев Я. Хр., Докл. Болгар. АН, 1955, **8**, № 1, 5—12 (рез. нем.)

I. При исследовании контура линии 459 *см*$^{-1}$ в спектре комб. расс. CCl_4 было обнаружено присутствие малоинтенсивных максимумов, смещенных по отношению к частоте 459 *см*$^{-1}$ на 11, 18 и 26 *см*$^{-1}$. Высказано предположение, что эти максимумы являются комбинационными частотами полносимметричного колебания CCl_4 459 *см*$^{-1}$ с межмолекулярными колебаниями с частотой $\approx$ 7 *см*$^{-1}$. Малая частота межмолекулярных колебаний по сравнению с другими молекулами (CS_2 50 *см*$^{-1}$, $CHCl_3$ 50 *см*$^{-1}$) объясняется большей массой молекулы и более слабым межмолекулярным взаимодействием.

II. Продолжение исследования контура линии CCl_4. В р-ре CH_3OH также наблюдается структура линии 459 *см*$^{-1}$ с максимумами на расстоянии 14 и 27 *см*$^{-1}$. При 200° в жидкости не наблюдается ожидаемого уменьшения интенсивности линий комб. расс. составных частот полносимметричного колебания CCl_4 ν = 459 *см*$^{-1}$ с межмолекулярными колебаниями ν'. Обнаружено су-

ществование 4 частот $\nu + n\nu'$ с $\nu' \approx 6$ *см*$^{-1}$. При повышении т-ры набюдается ряд изменений относительной интенсивности и полуширин, различных для стоксовых и антистоксовых частот. Е. П.

42337. **Исследования по спектрам комбинационного рассеяния. Наблюдения частот двойных связей C=C и C=O. Кирман, Федерлен, Бибер** (Études sur l'effet Raman. Observations sur la fréquence des doubles liaisons C=C et C=O. Kirrmann Albert, Federlin Paul, Bieber Paul). Bull. Soc. chim. France, 1954, № 11-12, 1466—1470 (франц.)

Исследовано влияние заместителей на положение частот вал. кол. C = C и C = O. Частоты C = C и C = O в соединениях типа $R_2C = CH_2$ и $R_2C = O$ изменяются под влиянием R в противоположных направлениях. R = Cl вызывает понижение $\nu_{C=C}$ и повышение $\nu_{C=O}$, R = CH_3 вызывает повышение $\nu_{C=C}$ и понижение $\nu_{C=O}$. То же имеет место, когда заместитель находится у следующих атомов C. Смещение возрастает с числом атомов галогена. У соединений $R_2C = X$ и —$CHRCHCH_2$ смещение больше для Br, чем для Cl, у — CHRCH = O положение обратное. При сопряжении кратных связей отмечается понижение частот обеих связей. Введение атома галогена и в сопряженных системах вызывает понижение частот C = C и повышение частот C = O. В отдельных случаях наблюдается удвоение частот ($CH_2Cl - CCl = CH - COOC_2H_5$). Изменения частот C=C и C=O объясняются авторами мезомерными и индукционными влияниями. Получены спектры комб. расс. (в скобках частоты C = C и C = O в *см*$^{-1}$): этил-α-хлоракрилата (1611, 1732), метакрилатов метил- (1639, 1723), этил- (1637, 1716), изопропил- (1639, 1716), бутил- (1638, 1717), метакриловой к-ты (1638, 1656), ее хлорангидрида (1634, 1738, 1764), метил-β-хлорметакрилата (1619, 1723), метил-β-бромметакрилата (1613, 1720), этил-β-этоксиметакрилата (1647, 1702), метил-β-метоксиметакрилата (1648, 1709), 2-хлор- (1734), 2-бром- (1726), 2-диброммасляных альдегидов (1730), трибромуксусного альдегида (1744), этил-β,γ-дихлоркротоната (1616, 1638, 1721), этил-α, β, γ-трихлоркротоната (1633, 1723). Отмечается наличие характеристич. частот в метакрилатах: 380, 595, 840, 940, 1010 *см*$^{-1}$, относящихся, вероятно, к колебаниям углеродного скелета, и 1298, 1320, 1378, 1403, 1445, относящихся к деф. кол. CH (1403 *см*$^{-1}$ в CH_2). Ю. Е.

42338. **Спектр комбинационного рассеяния и строение молекулы 1,3,5-трифенилбензола. Мукерджи, Сингх, Сингх** (On the Raman spectrum and structure of 1.3.5-triphenyl benzene. Mukerji S. K., Singh L., Singh R. S.), Indian J. Phys., 1953, **27**, № 7, 341—346 (англ.)

Исследован спектр комб. расс. 1,3,5-трифенилбензола (**I**) в CS_2, CCl_4, CH_3COOH, $CHCl_3$. Спектр **I** сходен со спектрами дифенила и *о*-, *п*-, и особенно, *м*-трифенила, но несколько беднее последних благодаря более высокой симметрии. Частота 3084 *см*$^{-1}$ отнесена к вал. кол. CH, 1458 *см*$^{-1}$ — к перпендукулярному движению атомов H, 603 *см*$^{-1}$ — к удлинению и сужению 6-членного цикла, 384, 234 и 146 *см*$^{-1}$ — к деф. кол. молекулы, 87 и 42 *см*$^{-1}$ — к колебаниям решетки твердого **I**. На основании сходства спектров **I** и плоских молекул дифенила и *п*-трифенила авторы полагают, что молекула **I** — также плоская. М. Д.

42339. **Смешанные производные соединений ряда бортрихлорид — бортрибромид и их колебательные спектры. Губо, Рихтер, Бехер** (Gemischt substituierte Verbindungen in der Reihe Bortrichlorid-Bortribromid und ihre Schwingungsspektren. Goubeau J., Richter D. E., Becher H. J.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **278**, № 1-2, 12—23 (нем.)

Изучается возможность существования соединений типа BCl_2Br (**I**) и BBr_2Cl (**II**) в равновесной смеси BCl_3 (**III**) и BBr_3 (**IV**) в жидком состоянии. С этой целью получены спектры комб. расс. смесей **III** и **IV** в различных соотношениях. Установлены частоты **I** 215, 222, 407, 876 (или 903), 944 и **II** 169, 198, 345, 876 (или 903), 804 *см*$^{-1}$. Авторы вычислили силовые постоянные **III** и **IV**, исходя из модели валентных сил, и, предполагая их применимость для **I** и **II**, определили колебательные частоты этих молекул. Найдено (10^{-5} *дн/см*) $f_{B-Cl}=3{,}21$, $f_{B-Br}=2{,}50$, $f_{Cl\hat{B}Cl} = 0{,}313$, $f_{Br\hat{B}Br} = 0{,}252$. Совпадение вычисленных и опытных частот хорошее и позволяет с большей вероятностью отнести частоты 876 и 941 к **I** и 903, 804 к **II**, частоты > 800 *см*$^{-1}$ относятся к вал. кол. B — Cl и B — Br, < 800 *см*$^{-1}$ к деф. кол. Сопоставление интенсивностей частот 407(**I**), 345(**II**), 471(**III**), 279(**IV**) в разных смесях **III** — **IV** позволило установить колич. соотношение компонент, напр. в смеси **III** с **I** состава 2,07 : 1 найдено **I** 48,67, **II** 17,32, **III** 31,22, **IV** 2,79 мол. % с константой равновесия $K_c = 9{,}7$. Средняя величина K_c р-ции $BCl_3 + BBr_3 \rightleftharpoons BCl_2Br + BBr_2Cl$ равна 7,8. Ю. Е.

42340. **Определение вращательных постоянных термов двухатомной молекулы при наличии возмущения. Ковач** (A kétatomos molekulatermek rotációs állandóinak számitása perturbáció-adatok alapján. Kovács István), Magyar tud. akad. Közp. fiz. kutató, intéz. közl., 1953, **1**, № 1-2, 4—13 (венг.)

Предложено соотношение $B_s = 2B - B_g \pm [f_x(J) + f^*_x(J)]$, позволяющее определить вращательную постоянную терма двухатомной молекулы при наличии возмущения, где B_s и B_g — соответственно вращательные постоянные в области и вне области возмущения, $x = Q$, PR и $\overline{PR}$; $f_Q = [Q(J) - Q(J-1)/2J$; $f_{PR} = \{{}^1/_2[P(J+1) + R(J-1)] - {}^1/_2[P(J) + R(J-2)]\}/2J$; $f_{\overline{PR}} = \{{}^1/_2[P(J) + R(J)] - {}^1/_2[P(J-1) + R(J-1)]\}2J$; f^*_x относится к возмущенному состоянию, знак (+) — к случаю, когда возмущено верхнее состояние ($B = B''$), знак ( ) — к нижнему состоянию ($B = B'$). Показано, что существует постоянная g_x, связанная простым соотношением с ν_*, которая при отсутствии возмущения может быть вычислена по соотношениям: $g_Q = {}^1/_2[(J+1)Q(J-1) - (J-1)Q(J)] = \nu_0 = \nu_Q$, $g_{PR} = {}^1/_4\{(J+1)[P(J) + R(J-2)] - (J-1)[P(J-1) + R(J-1)]\} = \nu_0 - B'' = \nu_{PR}$, $g_{\overline{PR}} = {}^1/_4\{(J+1) \times [P(J-1) + R(J-1)] - (J-1)[P(J) - R(J)]\} = \nu_0 + B' = \nu_{\overline{PR}}$, где $\nu_0 = C - B'\Lambda'^2 + B''\Lambda''^2$, C — постоянная, Λ'' и Λ' — соответственно квантовые числа проекции орбитального момента движения электронов на ось молекулы в нижнем и верхнем состояниях. При наличии возмущения приведенные ф-лы имеют вид: $g_x(J) = {}^1/_2\{C_g + C_s \pm (B_g\Lambda^2_g + B_s\Lambda^2_s - [2\Lambda^2 - 1 + (-1)^{\Sigma}])B - [(J+1)U(J-1) - (J-1)U(J)\}$, $g^*_x(J) = {}^1/_2\{C_g + C_s \pm (B_g\Lambda^2_g + B_s\Lambda^2_s - [2\Lambda^2 - 1 + (-1)^{\Sigma}]B) + [(J+1) \times U(J-1) - (J-1)U(J)]\}$, где $U(J) = \sqrt{{}^1/_4[C_s - C_g + (B_s - B_g)J(J+1) - B_s\Lambda^2_s + B_g\Lambda^2_g]^2 + |H|^2}$, $|H|$ — матричный элемент возмущения. Последний исключается, если исходить из разницы $C_s - C_g = C_{sg} = g_x(J) + g^*_x(J) - 2C_g \pm \{B_g\Lambda^2_g + B_s\Lambda^2_s - [2\Lambda^2 - 1 + (-1)^{\Sigma}]B\}$. Здесь $\Sigma = 0$ для Q-ветви и равна 1

для *PR*- и $\overline{PR}$-ветвей. Выведенные соотношения обобщены на случай необходимости учета вращательных постоянной *D*. Приведены примеры применения полученных соотношений для определения вращательных постоянных двухатомных молекул по литературным данным. В. А.

42341. Расширенные таблицы уровней энергии жесткого асимметрического волчка. Эрландссон (Extended energy level tables for the rigid asymmetric rotor. Erlandsson Gunnar), Arkiv fys., 1956, **10**, № 1, 65—88 (англ.)

42342. Конференция по спектроскопии в Тарту. Росинский (Konferencja spektroskopowa w Tartu. Rosinski Kazimierz), Postępy fiz., 1955, **6**, № 6, 653—656 (польск.)

42343. Парамагнитный резонанс в ионах семихинонов замещенных *о*-бензохинонов. Хоскинс (Paramagnetic resonance in semiquinone ions of substituted *o*-benzoquinones. Hoskins Raymond), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1975—1976 (англ.)

На частоте 9000 *Мгц* исследован электронный парамагнитный резонанс семихинонов, получающихся при окислении воздухом незамещ. 1,2-диоксибензола (I) и его производных, 4-*трет*-бутил-(II), 4-фенил- (III), 3,6-диаллил-4-*трет*-бутил-(IV), 3-фенил-(V). Спектр продукта окисления I состоит из трех групп по три линии и обусловлен сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с протонами кольца. Два эквивалентных протона в параположениях (по отношению к кислороду) дают триплет с расщеплением в 4,0 *гс* и отношением интенсивностей (ОИ) (1, 2, 1). Два эквивалентных протона в ортоположениях расщепляют каждую из линий триплета на три, с расщеплением 1,0 *гс* и ОИ (1, 2, 1), что согласуется с эксперим. ОИ. Спектр семихинона из II состоит из дублета (4,1 *гс*) с плохо разрешенным дополнительным расщеплением (~25 линий). Дублетное расщепление обусловлено, вероятно, протоном в положении 5, добавочное расщепление — остальными протонами молекулы. Аналогичные спектры получились в случае III (3,4 *гс*) и в IV (3,6 *гс*). Спектр семихинона из V состоит из центрального триплета и двух дублетов по бокам; его можно объяснить, если принять, что неспаренный электрон взаимодействует только с протонами кольца, а константы взаимодействия относятся как 1 : 4 : 5, причем наименьшая из них равна 0,7 *гс*. Из такой модели следует семь линий в трех группах с ОИ (1,1) (1,2,1) (1,1), что примерно совпадает с опытом. Наименьшее расщепление дает, вероятно, протон в параположении (по отношению к группе C_6H_5). По спектрограммам заметно убывание конц-ии семихинонов за время опыта (~3 мин.). Л. Ш.

42344. Ядерный магнитный резонанс; структура аминогруппы. 1. Кромхаут, Моултон (Nuclear magnetic resonance; structure of the amino group. I. Kromhout R. A., Moulton W. G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1673—1679 (англ.)

Изучалась форма линий протонного резонанса (ПР) в различных аминах, амидах, и аминокислотах в магнитном поле 5255 *гс*. Второй момент (ВМ) кривой поглощения в бензидине (I) при —196° равен 14,2 $гс^2$. В интервале т-р от —70 до +20° происходит уменьшение ВМ до 10,9 $гс^2$. Средняя точка интервала (т-ра перехода, ТП) —40°. Принимая, что ВМ для дифенила такой же, как для нафталина и расстояние N — H такое же, как в NH_3 (1,014 А), авторы нашли, что уменьшение ВМ хорошо объясняется началом (при ТП) вращения групп NH_2 вокруг оси, перпендикулярной линии H — H (ось *B*). ВМ изобутиламина (II) при —196° равен 23,3 $гс^2$. Для трихлорацетамида (III) ВМ выше ТП (—60°) равен 12,5 $гс^2$, ниже ТП 17,7 $гс^2$. Изменение ВМ слишком мало, чтобы быть обязанным вращению группы NH_2 или CCl_3. Согласие с опытом можно получить, если предположить, что группа NH_2 начинает совершать крутильные колебания (КК) около оси *B* с амплитудой 35°. В формамиде (IV) значения ВМ до и после ТП (—62°) равны 12,4 и 9,4 $гс^2$ соответственно; переход можно объяснить КК группы NH_2 с амплитудой 29°. Значение ВМ ниже ТП можно согласовать с теорией, если расстояние N — H принять равным 1,07 А. Форма линии и ВМ (11,5 $гс^2$) в ацетамиде (V) не изменяются с т-рой от —196 до +64°. Для объяснения относительно малого ВМ можно предположить одновременное вращение группы NH_2 и CH_3 и N — H = 1,07А. ВМ в мочевине (VI) равен 20,8 $гс^2$ ниже ТП и 6,9 $гс^2$ выше ТП. Изменение ВМ объясняется вращением групп NH_2. Эксперим. значения ВМ получаются, если длина связи N — H равна 1,036 ± ±0,009 А. Тонкой структуры (ТС) линий в I, II, III, IV, V, и VI не обнаружено. Линия ПР в глицине (VII), α-аланине (VIII) и β-аланине (IX) имеет дублетную структуру. В VII ТП равна —85°, ВМ равны 30,3 и 12,7 $гс^2$. Вычислены ВМ для 9 различных моделей молекулы VII в кристалле. Наилучшее согласие с опытом получено для модели с расстоянием N — H 1,074 ± ±0,014 А, в которой NH_3^+ является правильным тетраэдром, протоны расположены на линиях водородных связей. Изменение ВМ приписывается вращению групп NH_2. ТС наблюдается от —200° до +150°. Температурный ход и числовые значения ВМ *dl*-VIII и *l*-VIII совпадают; имеются два перехода (т-ры —130 и —150°); ВМ равны 31,8; 27,2 и 9,2 $гс^2$. Выше —50° ТС исчезает. В IX ТП равна —25°, а ВМ 34,9 и 15,0 $гс^2$. Переход можно объяснить вращением групп NH_3^+. Исследованы при комнатной т-ре *d*- и *dl*-атролактамиды. ВМ равны 7,5 и 10,8 $гс^2$ соответственно. Авторы считают, что увеличение расстояния N — H в VI и VII и затрудненное вращение групп NH_2 в VI (высокая ТП) обусловлены водородными связями N — H...O в кристаллах этих в-в. Л. Ш.

42345. Заторможенное вращение молекул гидратационной воды в $Mg(H_2O)_6Cl_2$ и $Mg(H_2O)_6Br_2$. Сиде и, Яно (Hindered rotation of water molecules of hydration in $Mg(H_2O)_6Cl_2$ and $Mg(H_2O)_6Br_2$. Sidei Tunahiko, Yano Syukuro), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1554—1555 (англ.)

Исследован протонный магнитный резонанс (поле 3100 *гс*) молекул гидратационной воды в порошках $Mg(H_2O)_6Cl_2$ (I) и $Mg(H_2O)_6Br_2$ (II) при т-рах от —50° до +120°. Спектр в I состоит из двух не вполне разрешенных пиков. При т-рах ниже —20° расщепление равно 6 *гс*, а средняя квадратичная ширина (СКШ) 26 *гс*. При повышении т-ры кривая сужается и, начиная от 0° до 105°, расщепление равно 3 *гс*, а СКШ 6 $гс^2$. После 110° остается один очень узкий пик, что связано, вероятно, с разложением I и образованием HCl. Для II результаты совершенно аналогичные. Сужение линии при комнатной т-ре авторы объясняют наличием у молекул воды при этих т-рах заторможенного вращения (Gutowsky H. S., Pake G. E., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 162) Л. Ш.

42346. Химические сдвиги азота. Холдер, Клейн (Chemical shifts of nitrogen. Holder B. E., Klein M. P.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1956 (англ.)

Измерены хим. сдвиги для N^{14} (в $гс \cdot 10^4$) по отношению к NO_2^-: *н*-$C_3H_7NO_2$ 2,28; $C_6H_5NO_2$ 2,52; NO_3^- 2,54; N_2 2,68; C_5H_5N 2,76; $C(NO_2)_4$ и $C_2(NO_2)_6$ 3,00; CN^- и CH_3SCN 3,80; CH_3—CN 3,85; $(SCN)^-$ 4,06; CH_3-$C(NH_2)$ = O 4,98; $NH_2OH \cdot HCl$ 5,20; O = $C(NH_2)_2$

5,36; NH_3 5,44; $(CH_3)_4NBr$ 5,52; N_2H_4 5,66; $(C_3H_7)_2NH$ и $(CH_3—CH_2)_3N$ 5,75 и NH_4^+ 6,02. Все смещения положительны. Сдвиги в NO_2^-, NO_3^- и NH_4^+ зависят от конц-ии и pH. Авторы связывают хим. сдвиги с ионным характером связей. Н. Я.

42347. **Наблюдение химических сдвигов для ядра O^{17} в различных химических окружениях. Уивер, Толберт, Ла-Форс** (Observation of chemical shifts of O^{17} nuclei in various chemical environments. Weaver H. E., Tolbert B. M., La Force R. C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1956—1957 (англ.)

Измерены хим. сдвиги для O^{17} (*гс*$\cdot 10^{-4}$) по отношению к воде; $NaNO_2$ 6,9; ацетон 6,4; SO_2 (жидк.) 5,4; этилнитрат 4,7 и 3,4; $NaNO_3$ 4,3; *н*-бутилнитрат 3,8; формамид 3,2; HCO_2Na 3,0; HCO_2H 2,7; CH_3COOH 2,2; H_2O_2 (30%) 1,9; *н*-бутилнитрит 1,7; октаметилциклотетрасилоксан 0,8; тетраметилортосиликат 0,2. Величины сдвигов отрицательны. Отмечается равенство величины относительных сдвигов для N^{14} и O^{17} в NO_3^- и NO_2^-. Два сдвига в $C_2H_5ONO_2$ отнесены к O в связях C—O—N и O = N — O. Н. Я.

42348. **Ядерный квадрупольный резонанс в твердых телах. Демелт** (Nuclear quadrupole resonance in solids. Dehmelt H. G.), Disc. Faraday Soc., 1955, № 19, 263—274, Discuss. 274—281 (англ.)

Обзорный доклад. М. Д.

42349. **Применение чисто квадрупольных спектров к химии. Нэгита** (純四重極スペクトルの化學への應用. 禰宜田久男), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, **8**, № 10, 415—423 (япон.)

Обзор. Библ. 36 назв. М. Д.

42350. **Ядерный магнетизм. Блох** (Nuclear magnetism. Bloch Felix), Amer. Scientist, 1955, **43**, № 1, 48—62 (англ.)

Популярная статья о ядерной индукции и ее применении для изучения строения молекул. М. Д.

42351. **Исследование явления Фарадея безводных и гидратированных парамагнитных солей при 3000 *Мгц*. Сутиф-Гишер** (Étude de l'effet Faraday de sels paramagnétiques anhydres et hydratés à 3000 MHz. Soutif-Guicherd Jeanne, m-me), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 22, 2126—2128 (франц.)

При помощи весьма чувствительной установки, описанной ранее (Soutif-Guicherd, Lambinet, C. r. Acad. sci., 1950, **231**, 1460) исследовано магнитное вращение плоскости поляризации в солях Mn^{2+} и Cu^{2+}. Поле достигало 2000 *э*. Приведены кривые зависимости угла вращения от приложенного поля для $MnSO_4$, $MnSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, обнаруживающие инверсию. Для гидратированного и безводн. $MnSO_4$ обе кривые проходят через нуль при $H \sim 950$ *э*, для $CuSO_4$—при 1000 *э*. Проводится качеств. обсуждение формы кривых. М. В.

42352. **Молекулярная поляризуемость. Ее анизотропия в алифатических и ароматических соединениях. Ле-Февр, Ле-Февр** (Molecular polarisability. Its anisotropy in aliphatic and aromatic structures. Le Fèvre C. G., Mrs., Le Févre R. J.), J. Chem. Soc., 1954, May, 1577—1588 (англ.)

Из данных по средней электронной поляризуемости P_E и постоянной Керра $\infty({}_mK_2)$ вычисляются главные поляризуемости молекул b_1, b_2 и b_3. Вследствие малого кол-ва и неточности эксперим. данных по деполяризации рассеянного света — Δ, авторы пытаются вычислить b_1, b_2 и b_3, не привлекая данных по Δ. Измерены ${}_mK_2$ р-ров 26 соединений в CCl_4 и экстраполированы к бесконечному разбавлению. Результаты приведены в таблице. Проверены эксперим. значения Δ для 15 молекул, у которых $b_1 = b_2$ или $b_2 = b_3$. Соответствия между вычисленными и эксперим. значениями Δ не наблюдается. Вычисляются миним. поляризуемости b_3 для производных C_6H_6 с $b_1 = b_2$ и исследуется вклад Δb_3 различных заместителей в b_3. На основе этих данных оценивается b_3 несимметричных замещ. и вычисляются их b_1 и b_2. Из имеющихся данных по $b_1 = b_2$ и b_3 метана вычисляется Δb_3, вносимое заместителями — F, J, CN. Сумма полученного Δb_3 с b_3 C_6H_6 полагается равной b_3 соответствующего монозамещ. C_6H_6. Поляризуемости C_6H_5Cl и C_6H_5Br вычисляются обоими методами и хорошо совпадают. Подобные вычисления произведены для 29 молекул. Результаты приведены в таблицах. Критикуются результаты вычисления рядом авторов продольных (b_L) и поперечных (b_T и b_V) поляризуемостей отдельных связей. Указывается на невозможность нахождения b_L, b_T и b_V путем сопоставления данных по эффекту Керра и поляризуемости различных молекул. Считая округленно $b_L^{C-H} = 0{,}08$, $b_T^{C-H} = b_V^{C-H} = 0{,}06$, авторы получают b_L, b_T и b_V различных связей C — X. После вычисления b_1, b_2 и b_3 метилового и фенильного радикалов, вычисляются поляризуемости большого числа молекул $CH_3 — X$ и $C_6H_5 — X$. Знак самой большой из разностей Δb совпадает со знаком экзальтации рефракции для всех связей кроме связи $C — CH_3$. В результатах по ксилолам и толуолу возможна ошибка вследствие неточности вычисления поляризуемостей $CH_3 — C$ алифатич. связи. Из b_L и b_T связи C — H получается удовлетворительное (1,7 *см*^{3}) значение рефракции C — H. В заключение вычисляются b_1, b_2 и b_3 производных *трет*-бутила. Из неудачи расчета b_1, b_2 и b_3 гексахлорэтана автор делает вывод о невозможности считать анизотропные поляризуемости связей одинаковыми во всевозможных положениях в разных молекулах. Э. Б.

42353. **Поляризуемости связи С—С. Ле-Февр, Ле-Февр** (The polarisabilities of the C—C link. Le Fèvre C. G., Le Fèvre R. J. W.), Chemistry and Indistry, 1955, № 18, 506—507 (англ.)

В связи с опубликованной ранее работой (РЖХим, 1955, 25616) авторы указывают, что расчеты анизотропной поляризуемости нафталина с учетом влияния соседних молекул (1) и без такого учета (2) дают разные результаты (1) и (2). Величины b_1, b_2 и b_3 равны соответственно: (1) 2,15, 1,76, 1,03 и (2) 2,09, 1,88 и 0,97 10^{-23}*см*^{3}. Здесь b_1, b_2 и b_3 — поляризуемости в направлении вдоль длинной оси, вдоль короткой оси и перпендикулярно плоскости молекулы соответственно. Авторы подчеркивают, что анизотропные поляризуемости могут меняться от в-ва к в-ву и иллюстрируют это положение расчетом поляризуемости $C_{арил}—C_{алкил}$ в мезитилене и гексаметилбензоле, выполненным на основе валентно-оптической схемы. Они находят для мезитилена $b_1 = 0{,}123 \cdot 10^{-23}$, $b_2 = 0{,}037 \cdot 10^{-23}$, для гексаметилбензола $b_1 = 0{,}131 \cdot 10^{-23}$, $b_2 = 0{,}024 \cdot 10^{-23}$. Оценивая влияние метильных групп, авторы приводят гипотетич. значения поляризуемостей для связи $C_{арил} — C_{алкил}$ в отсутствие метильных радикалов: $b_1 = 0{,}115 \cdot 10^{-23}$, $b_2 = 0{,}050 \cdot 10^{-23}$. М. В.

42354. **Поляризуемость молекул. Эллипсоиды электрооптических тензоров поляризуемости нафталина и его α- и β-галогенопроизводных. Ле-Февр, Ле-Февр** (Molecular polarisability. The electro-optical polarisability tensor ellipsoids of naphthalene, and the α- and β-fluoro-, -chloro-, -bromo-, and -iodo-naphthalenes. Le Fèvre C. G., Le Fèvre R. J. W.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1641—1646 (англ.)

Обычный способ вычисления компонент b_1, b_2 и b_3 тензора поляризуемости молекул по трем соотношениям, связывающим эти величины с рефракцией, константой Керра и со степенью деполяризации рассеянного света (РЖХим, 1955, 48312) непригоден для таких молекул, как нафталин, не имеющих дипольного момента, так как одно из указанных соотношений перестает быть линейно независимым. Поэтому авторы предварительно определили значения b_1 нафталина из рентгеноструктурных данных (Robertson, Proc. Roy. Soc., 1939, **A142**, 674). Результаты расчета b_1, b_2 и b_3 для нафталина приведены ранее (см пред. реф.). Измерены постоянные Керра и молекулярные рефракции для восьми α- и β-галогеннафталинов. Последние были использованы для вычисления b_1 и b_2, причем постоянная b_3 ввиду отсутствия данных по степени деполяризации рассеянного света определялась из соотношения $b_2^{C_{10}H_7X} = b_3^{C_{10}H_8} - b_T(C-H) + b_T + (C-X)$ с использованием ранее найденных авторами значений b_T (C — H) и b_T (C — X) (РЖХим, 1956, 42352). Приведены результаты вычислений для α-$C_{10}H_7F$, β-$C_{10}H_7F$, α-$C_{10}H_7Cl$, β-$C_{10}H_7Cl$, α-$C_{10}H_7Br$, β-$C_{10}H_7Br$, α-$C_{10}H_7J$, β-$C_{10}H_7J$. Сравнения найденных b_1 и b_2 с вычисленными при помощи соотношений аддитивности показывают, что за одним исключением [α-$C_{10}H_7F$] во всех случаях наблюдается положительная величина экзальтации для α-изомеров и отрицательная для β-изомеров. В тоже время для молекулярной рефракции сколь-нибудь заметной экзальтации не наблюдается. В. А.

42355. **Поляризуемость молекул. Эллипсоиды электрооптических тензоров поляризуемости пиридина, хинолина и изохинолина. Ле-Февр, Ле-Февр** (Molcular polarisability. Electro-optical polarisability tensor ellipsoids for pyridine, quinoline, and *iso*-quinoline. Le Fèvre C. G., Mrs., Le Fèvre R. J. W.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2750—2753 (англ.)

Ранее предложенный метод (РЖХим, 1956, 42352, 42354) применен для определения главных осей тензора поляризуемости пиридина (I), хинолина (II) и изохинолина (III). Необходимые данные по рефракции и степени поляризации рассеянного света исследованных соединений взяты из литературы. Дополнительно были измерены молекулярные постоянные Керра, для которых получены значения ($\cdot 10^{12}$) соответственно 150, 150,0; 149,1 и 571,7. Полученные следующие значения для главных осей тензора поляризуемости ($\cdot 10^{23}$ *см*^{3}): **I** 1,06, 1,13, 0,553; **II** 1,65, 2,24; 0,79$_5$; **III** 2,00; 1,91; 0,75$_2$. Сравнение b_1, b_2 и b_3 с соответствующими величинами бензола и нафталина показывает, что замена CH на изоэлектронный атом азота приводит к увеличению b_2, связанному по предположению авторов с наличием неподеленной пары электронов. В то же время средняя поляризуемость молекул уменьшается на соответственно — 0,073 (I), —0,087 (II) и —0,095$\cdot 10^{23}$*см*^{3} (III). В. А.

42356. **Моменты связей, надежность и определения и аддитивность; двуокись серы и ацетилен. Эггерс, Хисацуне, Ва Алтен** (Bond moments, their reliability and additivity: sulfur dioxide and acetylene. Eggers D. F., Hisatsune I. C., Van Alten L.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 11, 1124—1129 (англ.)

Измерены абс. интегральные интенсивности A_i активных в ИК-спектре полос поглощения основных колебаний SO_2, C_2H_2, C_2D_2 и C_2HD. Получены следующие данные: SO_2 ν_1 A_i 226, ν_1 257, ν_3 1606; C_2H_2 ν_3 925, ν_5 2400; C_2D_2 ν_3 408, ν_5 945; C_2HD ν_1 327, ν_2 8,4, ν_3 250, ν_4 261, ν_5 1116. Из найденных A_i вычислены моменты связей SO, C — H, C — D и их соответствующие производные $\partial\mu_i/\partial r_i$; получено соответственно $\pm$ 1,048 и $\pm$ 0,868 (CH в C_2H_2); $\pm$ 0,893 и $\pm$ 0,785 (CD в C_2D_2); $\pm$ 0,899 и $\pm$ 0,790 (CH в C_2HD) и $\pm$ 0,916 и $\pm$ 0.783 (CD в C_2HD). Ни одно из вычисленных μ для связи CH не согласуется удовлетворительно с значением 1,59*D*, выведенным из микроволнового спектра. В отличие от ацетиленов значения моментов S — O в различных колебаниях отличаются друг от друга, как и в случае CO_2 и CHF_3, что объясняется возможным влиянием неподеленных пар электронов кислорода и фтора. Найденные интенсивности полос в спектрах C_2H_2, C_2HD и C_2D_2 в пределах эксперим. погрешности согласуются с теоретическими для изотопных молекул (Crawford B. L., J. Chem. Phys., 1952 **20**, 977; Decius J. C., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1039). В. А.

42357. **Дипольный момент N-ацетилпиррола. Маринанджели** (Momento elettrico dell'N-acetilpirrolo. Marinangeli Annamaria), Ann. Chimica, 1954, **44**, № 11, 880—883 (итал.)

Измерен дипольный момент N-ацетилпиррола в бензоле и диоксане. Полученные значения для обоих р-ров, соответственно 2,44 *D* и 2,52 *D*, приблизительно одинаковы, в то время как для пиррола, α-ацетилпиррола и α-пирролальдегида наблюдается заметное различие (РЖХим, 1956, 35055). Этот факт подтверждает высказанное в цит. работе предположение, что взаимодействие пиррола и его производных с р-рителем осуществляется главным образом через связь N—H. Вычисленное путем векторного сложения значение дипольного момента N-ацетилпиррола не согласуется с экспериментальным. В. А.

42358. **Дипольный момент и электронное строение возбужденных молекул. Липперт** (Dipolmoment und Elektronenstruktur von angeregten Molekülen. Lippert Ernst), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 7, 541—545 (нем.)

Исследован вопрос о возможности определения дипольных моментов в возбужденных состояниях молекул. Для полярных в-в в первом приближении справедливо равенство $\nu_{\Pi} - \nu_{\Phi} = m\Delta f + \text{const}$ (меньшие члены), представляющее собой ур-ние прямой с наклоном $m = (\mu_B - \mu_0)^2/hC_0a^3$; $\Delta f = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1) - (n_D^2 - 1)/(2n_D^2 + 1)$, ν_{Π} и ν_{Φ} частоты длинноволнового максимума поглощения и флуоресценции в р-ре, h — постоянная Планка, C_0 — скорость света, ε и n_D — диэлектрическая проницаемость и, соответственно, коэфф. преломления р-рителя, μ_0 и μ_B дипольный момент молекулы в основном и в возбужденном состоянии, a — радиус молекулы. Определив m, можно найти $\mu_B = \mu_0 \pm 0{,}010\sqrt{ma^3}$. 4-Диметиламино-4-нитростильбен (I), 4-диметиламино-4-цианостильбен (II) и 1,2-бенз-6-диметиламинофеназин (III), которые имеют большие значения μ_0 и μ_B, сравнительно слабо вступают в донорно-акцепторное протонное взаимодействие и флуоресцируют в различных р-рителях. Измерения производились в 35 различных р-рителях. Ур-ние удовлетворяется лучше всего в случае сильнополярных в-в в слабополярных р-рителях. Найдено μ_B (*D*) для **I** 32, **II** 29 и **III** 12. Большое значение μ_B для **I** можно объяснить наличием полярной резонансной структуры с $\mu = 62D$. Полученные данные показывают, что доля этой структуры в электронной структуре возбужденного состояния составляет $\sim 50\%$. А. З.

42359. **Диэлектрические свойства галогеноводородов. II. Хлористый водород. Суэнсон, Кол** (Dielectric properties of hydrogen halides. II. Hydrogen chloride. Swenson Richard W., Cole

R o b e r t H.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 2, 284—288 (англ.)

Измерены диэлектрич. проницаемость (ε') и диэлектрич. потери (ε'') жидкого и твердого HCl в области т-р 63—190° K и частот от 20 *гц* до 1 *Мгц*. Вблизи т. пл. (158,9° K) статич. ε_0' жидкости равна 14,3. Для двух твердых фаз ε_0' равны: I 62,4° K 3,7$_2$; 90° K 4,0$_6$; II 98,4° K 24,7; 158,9° K 15,2$_5$. Эксперим. значения ε_0' для жидкости и твердой фазы II линейно зависят от $1/T$ в соответствии с ф-лой Онзагера для полярных жидкостей; вычисленный по этой ф-ле дипольный момент равен 1,14*D*. Из полученных данных следует, что HCl является нормальной полярной жидкостью без водородных связей. В низкотемпературной твердой фазе I обнаружена дисперсия с максимумом диэлектрич. потерь в области частот 10^3—10^5 *гц* (ε'' 0,1—0,15). Характерно наличие седловины на кривых ε'' в области максимума ε'' при т-рах ниже 78° K. Вычисленное время релаксации пропорционально $1/T$ и описывается ур-нием: $\tau_{(сек)} = 1{,}01 \cdot 10^{-13} \exp(2620/RT)$. Энергия активации 2,62 *ккал/моль*. Предельное значение ε' при высоких частотах $\sim 3{,}2$ больше n^2. Сообщение 1, РЖХим, 1956, 38730. А. З.

42360. Конфигурация молекулы H_2O_2. Л у ф т (Die Konfiguration des H_2O_2-Moleküls. L u f t N. W.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 3, 528—534 (нем.)

Молекула H_2O_2 является простейшей молекулой, в которой возможно внутреннее вращение. Анализируя имеющиеся спектроскопич. данные, автор приходит к выводу, что потенциал внутреннего вращения в H_2O_2 имеет вид $V = c_1^2/8c_2 + c_2 - c_1 \cos\theta + c_2 \cos 2\theta$ (1) с максимумами при $\theta = 0$ $V = V_2$ (*транс*) и при $\theta = 180°$ $V = V_1$ (*цис*). и минимумом при $\theta_e \sim 70°$. Отсюда $V_1/V_2 \sim 4$. Строгое решение волнового ур-ния для (1) отсутствует. Из приближенного решения для потенциала $V = (2/\pi)^2 V_1 (\theta \pm \pi/2)^2$ $\pi \geqslant 2\theta > -\pi$; $V = (V_2/2)(1 + \cos 2\theta)$ $-\pi < 2\theta < \pi$ и наблюдаемого расщепления колебательных частот вследствие туннельного эффекта получается $V_2 \leqslant 1{,}0$, $V_1 \leqslant 15$ *ккал/моль*. Нижние границы V_1, V_2 оцениваются как $V_1 > 2{,}5$, $V_2 > 0{,}5$ *ккал/моль*. Эти результаты приводятся в соответствие с эксперим. значениями энтропии. Автор считает наиболее надежными величины $V_1 \sim 15$, $V_2 \sim 0{,}9$ *ккал/моль* и крутильные частоты (первый обертон) $\delta_4 (1_- - 0_+)$ 584, $\delta_4 (1_+ - 0_-)$ 472 *см*$^{-1}$. М. В.

42361. Использование секторного метода электронной диффракции для локализации водорода в газовых молекулах. А л ь м е н н и н г е н, Б а с т и а н с е н (The use of the electron diffraction sector method for location of hydrogen in gas molecules. A l m e n n i n g e n A., B a s t i a n s e n O.), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 5, 815—820 (англ.)

На примере NH_3 и C_2H_6 исследована возможность применения секторного метода диффракции электронов к определению положения атомов H в газообразных молекулах. В случае NH_3 на кривой радиального распределения (КРР) обнаружены пики: 1,015A, отнесенный к связи N—H, и 1,584A, отнесенный к связи H—H, на основании чего угол HNH принят равным (с учетом положения центра тяжести пика) 106,6° $\pm$ $\pm$ 4°. В случае C_2H_6 на КРР обнаружены пики 1,107: 1,536 и 2,173A, отнесенные соответственно к связям C—H, C—C и C...H, на основании чего углы CCH и HCH приняты равными 109,54° и 109,40°. Рассмотрено влияние расстояний H—H в случаях *цис-*, *транс-* и повернутых изомеров на характер КРР. Наблюдаемое положение пика H...H соответствует расстояниям H...H в CH_3 1,83A, $H...H_{транс}$ 3,09 и $H...H_{поверн}$ 2,44A. На основании полученных таким образом данных сделан вывод, что молекула этана имеет *транс*-конфигурацию. М. Л.

42362. Ионные радиусы катионов гистадила и пиридамина. А н д р ю с, Д ж о н с о н, Л а й о н с (Ionic radii of the hystadyl and pyrilamine cations. A n d r e w s A. C., J o h n s o n H. B., L y o n s T. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5498 (англ.)

Определены радиусы катионов гистадила (хлоргидрата N,N′-диметил-N′,2-тенил-N′-α-пиридилэтилендиамина) и пириламина (малеата N-параметоксибензил-N,N′-диметил-N-α-пиридил-этилендиамина) из измерений ионной проводимости в водн. р-рах. Получено соответственно 3,96 и 3,75 A. Радиус катиона гистадила был определен также из кажущихся молярных объемов в р-рах. Найденное значение (3,84A) согласуется с найденным по первому методу. В. А.

42363. О растворимости эфиров в воде. Ф е р г у с о н (On the water solubilities of ethers. F e r g u s o n L l o y d N.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5288—5289 (англ.)

Малая растворимость диалкилэфиров в воде по сравнению с изомерными спиртами обычно приписывается тому, что водородная связь в случае эфиров образуется труднее, чем у спиртов. Автор возражает против такой точки зрения, указывая, что подобная разница наблюдается только для первых членов гомологич. рядов; начиная с диэтилового эфира, растворимости как правило, приблизительно одинаковы. С другой стороны, циклич. эфиры (тетрагидрофуран, диоксан, окись этилена) полностью растворимы в воде. Эксперим. данные можно объяснить стерич. препятствиями при осуществлении водородной связи, которые малы для перечисленных циклич. эфиров (кислород не экранируется алкильными группами) и могут быть особенно велики для алифатич. эфиров, у которых в термодинамически наиболее выгодной конфигурации может иметь место значительное экранирование кислорода алкильными группами. Такое же экранирование имеет место и для некоторых циклич. эфиров, напр. 1, 1-диметилэтиленоксида. В. А.

42364. Изучение водородных связей в ряду нафтолов AC и родственных соединений с помощью ИК-спектров. Х о й е р (Ultrarotspektroskopische Untersuchung über Wasserstoffbrücken in Naphthol-as und verwandten Verbindungen. H o y e r H e r b e r t), Kolloid Z., 1953, **133**, № 1, 7—11 (нем.)

В связи с соображениями о зависимости процесса крашения нафтолами типа AC от их строения (РЖХим, 1954, 29742) изучены ИК-спектры некоторых красителей этого типа: ализарина, анилида, 1′- и 2′-нафтиламида, 2′,5′-диметоксианилида, 4′-хлоранилида и 3′-нитроанилида 2,3-оксинафтойной к-ты и 2′,5′-диметоксианилида 3-оксифениленоксид-2-карбоновой к-ты в расплавленном гексахлорбензоле при т-ре и конц-иях, предотвращающих ассоциацию молекул. У красителей отсутствует полоса невозмущенной группы OH 2,75—2,86μ, имеются полосы 2,95 (NH) и 3,3—3,45 μ (CH). Автор полагает, что красители находятся не в лактимных, а в лактамных формах с водородной связью OH с атомом O = амидной группы. К. Х.

42365. Влияние плотности на спектр комбинационного рассеяния аммиака. П л и н т, С м о л л, У э л ш (Density effects in the Raman spectrum of ammonia. P l i n t C. A., S m a l l R. M. B., W e l s h H. L.), Canad. J. Phys., 1954, **32**, № 10, 653—661 (англ.)

Получен спектр комб. расс. NH_3 в виде газа при давл. до 80 *атм*, жидкости, твердого в-ва при т-рах до —190° и водн. р-ра. Колебаниям $2\nu_4$, ν_1 и ν_3 соответствуют полосы: в жидкости 3218, 3300 и 3373 *см*$^{-1}$;

в твердом состоянии при —190° 3220, 3265 и 3365 $см^{-1}$; в газе 3219, 3334 и 3444 $см^{-1}$; в водн. р-ре (28%) 3222, 3309 и 3398 $см^{-1}$. Повышение давления газа не вызывает существенных изменений спектра, но уже при 40 *атм* исчезает тонкая структура; кроме того, появляется сателлит линии ν_1 3351 $\pm$ 2 $см^{-1}$. В жидкости при изменении т-ры полоса ν_1 остается неизменной, а интенсивность полос $2\nu_4$ и ν_3 с повышением т-ры увеличивается. Эти изменения связаны с изменением полуширины линий, которая сильно зависит от т-ры. Полуширина полосы ν_3 уменьшается с понижением т-ры до 45 $см^{-1}$ при —190°, а полосы ν_1 увеличивается до 132 $см^{-1}$ при —190°. Так как влияние р-рителя (H_2O) меньше ожидаемого, то предполагается, что на изменение частоты влияют не только диэлектрич. свойства среды, но и резонансное взаимодействие между колебаниями диполей. Е. П.

42366. **Влияние растворителя на спектры поглощения и флуоресценции замещенных нитростильбена.** **Липперт** (L'influence du solvant sur les spectres d'absorption et de fluorescence de nitrostilbènes substitués. Lippert E.), J. Phys. et radium, 1954, 15, № 7-8-9, 627—629 (франц.)

Исследовано влияние 65 органич. р-рителей (алифатич .нафтеновых и ароматич. углеводородов, спиртов, эфиров и др.) на спектры поглощения в УФ- и видимой областях и спектры флуоресценции *n*-нитро-*n'*-диметиламиностильбена (I). Спектры поглощения I смещаются (в сравнении с р-ром в изооктане) в отдельных случаях до 2000 $м^{-1}$ в сторону длинных волн (C_6H_{12} 24000, пиридин 22000, спирты $\sim$23000 $см^{-1}$). Одновременно в том же направлении смещаются спектры флуоресценции: от голубой в циклогексане до красной в ароматич. р-рителях и ИК-области в пиридине и спиртах. То же наблюдается у *n*-нитро-*n'*-метокси- и *n*-нитро-*n'*-метилстильбенов. Величина смещения возрастает с ростом диэлектрич. постоянной р-рителя. В отдельных случаях (спирты) понижение возбужденного уровня сопровождается еще большим понижением уровня флуоресценции. Эти эффекты объясняются ориентационной поляризацией и индукционным влиянием. Разница в смещении поглощения и флуоресценции может рассматриваться как мера взаимодействия между возбужденной молекулой I и р-рителем. Ю. Е.

42367. **Соединения внедрения.** **Крамер** (Inclusion compounds. Cramer Friedrich D.), Revs Pure and Appl. Chem., 1955, 5, № 3, 143—164 (англ.)

Обзор. Библ. 80 назв. М. П.

42368. **Исследование некоторых комплексов, образующихся в растворах кофеина. II. Бензойная кислота и ион бензоата. III. Взаимодействие кофеина с аспирином, *n*-оксибензойной кислотой, *м*-оксибензойной кислотой, салициловой кислотой, ионом салицилата и бутилпарабеном.** **Хигути, Зак** (Investigation of some complexes formed in solution by caffeine. II. Benzoic acid and benzoate ion. III. Interactions between caffeine and aspirin, *p*-hydroxybenzoic acid, *m*-hydroxybenzoic acid, salicylic acid, salicylate ion, and butyl paraben. Higuchi Takeru, Zuck D. A.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1953, 42, № 3, 132—138; 138—145 (англ.)

II. Исследовано комплексообразование кофеина (I) с бензойной к-той (II) и ионом бензоата (III) в р-рах. Найдено, что в р-ре I образует с II и III комплексы по типовым р-циям: I + II (III) → I·II (III); I·II(III) + + II (III) → $I\cdot II_2$. Определены константы равновесия при т-рах 0°, 15 и 30° и значения ΔH и $\Delta S°$ соответственно 3000 *кал/моль* и —4 *ккал/моль град* I·II; 4000, —10 для $I\cdot II_2$; 3300, —6 для I·III.

III. Исследовано комплексообразование с аспирином (IV), *n*-оксибензойной к-той (V), *м*-оксибензойной к-той (VI), салициловой к-той (VII), ионом салицилата (VIII) и бутилпарабеном (IX). Во всех случаях имеет место в основном образование комплекса типа AB [A = I]. Соединения VII и VIII образуют также комплексы типа A_2B. Для исследованных комплексов определены константы равновесия при 0°, 15 и 30°, для некоторых (I·IV, I·IX) определены также значения ΔH и $\Delta S°$. В ряду изомерных оксикислот прочность комплексов убывает в порядке V, VI, VII. Сообщение I, J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1951, 41, 10. В. А.

42369 Д. **Инфракрасные спектры *транс*-дихлорэтиленов, полученные с большим разрешением.** **Эдуардс** (The high-resolution infrared spectra of trans-dichloroethylenes. Edwards Thomas Harvey. Doct. diss. Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 849—850 (англ.)

42370 Д. **Парамагнитное резонансное поглощение ионов меди и ванадия в аморфных фазах.** **Сандс** (Paramagnetic resonance absorption of copper and vanadium ions in amorphous phases. Sands Richard Hamilton. Doct. diss. Washington Univ., 1954), Dissert. Abstrs., 1955, 15, № 5, 851—852 (англ.)

См. также: Структура молекул: неорганич. 42645, 42781, 42917; 43043; органич. 43052, 43306; по рентген. данным 42387, 42391, 42398, 42399, 42405 42407, 42460. Энергия связей 42585—42587, 42590, 42591. Спектры 42445, 43046, 43047, 43094, 43109, 43117, 43121, 43130, 43145, 43151, 43152, 43165, 43168, 43175, 43187, 43196, 43225, 43263, 43278, 43280, 43282, 43285, 43286, 43290, 43292, 43293, 43299, 43302, 43306, 43307, 43309, 43312, 43314, 43328, 43335—43337, 43361, 43362, 43422, 43439, 43441—43443. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва 43417, 42419, 42467, 42532, 42540, 42628, 42776, 42798. Магнитные св-ва 42480, 43234, 42501, 42502, 42504, 42507, 42919. Приборы для исслед. строения молекул 43601—43603, 43608—43616, 42627—43631, 43636, 43639, 43640. Др. вопр. 42183

КРИСТАЛЛЫ

42371. **К соотношению между структурой и морфологией кристаллов. II, III.** **Хартман, Пердок** (On the relations between structure and morphology of crystals. II, III. Hartman P., Perdok W. G.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 9, 521—524; 525—529 (англ.)

II. Детально исследуются характерные особенности *S*-граней (грани, параллельные хотя бы одной периодич. цепи связей). Обсуждаются факторы, определяющие морфологич. важность *S*-граней, и утверждается, что *S*-грани какой-нибудь зоны могут быть определены с помощью аддитивной схемы индексов. Указывается также, что *S*-грань имеет тем большую морфологич. значимость, чем больше сравнительная величина параллельного ей вектора цепи сильных связей. Дается несколько конкретных правил для выбора истинных *F*-граней и вывода из них производных *S*-граней. Намечается путь, с помощью которого морфология кристалла может быть выведена из его структуры. На примере кристаллов с плотнейшей куб. упаковкой показано, что при кристаллизации из пара самой вероятной гранью является октаэдр, а затем куб (кристаллы Ag). При кристаллизации из расплава следует учитывать предконденсационный эффект. В этом случае влияние наиболее сильных связей ослабляется, а слабые связи становятся более важными. Это ведет к тому, что куб становится более важной формой, чем октаэдр, что действительно имеет место для кристаллов меди.

III. Рассмотрение морфологии кристаллов барита. [Для них установлено 6 *F*-форм: {001}, {010}, {210}, {200}, {101} и {100}. Оценка сравнительной важности этих граней получена из приближенного вычисления на основе структурных данных из энергии связи. Результат находится в согласии с наблюдающимися факторами. Форма {011} определена как *K*-форма. Ее сравнительно высокая морфологич. значимость объясняется дегидратацией и загрязнениями. Все другие встречающиеся формы являются *S*-формами. Кристаллы некоторых соединений, изоструктурных бариту и выращивавшихся из чистых водн. р-ров, обнаруживают только 6 *F*-форм и {011}-форму. Это подтверждает предположение о том, что грани *K* и *S* появляются при росте кристалла в период растворения или в результате окружающих его примесей. Часть I см. РЖХим, 1956, 18544. Л. Ц.

42372. **Очерки по структурной минералогии. V. Белов Н. В.,** Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва, 1954, № 8, 13—40

Рассматриваются следующие вопросы: 1) некоторые особенности геохимии бора в свете его кристаллохимии; 2) структура хризотила-антигорита; 3) структура хлоритоида; 4) борнит; 5) структура реальгара и аурипигмента и некоторые вопросы геохимии S и As; 6) связь между структурой и распространенностью в природе минералов ряда рутил — анатаз — брукит — ильменит — гематит — колумбит. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 15799. Г. С.

42373. **К вопросу о кристаллохимической классификации боратов. Поваренных А. С.,** Тр. Минералог. музея АН СССР, 1955, вып. 7, 104—111

На основании кристаллохим. данных, а также анализа хим. и физ. свойств структурно мало изученных минералов предпринята попытка рациональной классификации боратов. Основные подразделы классификации: 1) Каркасные бораты (2 минерала — борацит и родицит); 2) Островные бораты (11 минералов); 3) Цепные бораты (21 минерал); 4) Слоистые бораты (2 минерала — типлеит и бандилит). Ю. П.

42374. **Предполагаемая структура некоторых шпинелей при высокой температуре. Холсер** (Proposed structure of certain spinels at high temperature. Holser William T.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 764 (англ.)

На основании рассмотрения кривой $D_i = n_i/(n_n + n_i) = f(T)$ делается вывод, что при высокой т-ре Fe_2CuO_4, Fe_2MgO_4, Fe_2ZnO_4, Ga_2MgO_4 имеют, повидимому, структуру, промежуточную между нормальной и инвертированной, с небольшой неупорядоченностью в размещении катионов по тетраэдрич. и октаэдрич. пустотам. Результаты недостаточно точны, чтобы определить, какие факторы (взаимодействие обеих видов структур, разупорядочение в октаэдрич. положениях или уменьшение степени ковалентности) обусловливают эту промежуточную структуру. Н. С.

42375. **Опыт моделирования тонкой структуры угля. Хук, Карвейль** (Versuch einer Modellvorstellung vom Feinbau der Kohle. Huck G., Karweil J.), Brennstoff-Chemie, 1953, **34**, № 9-10, 129—135 (нем.)

На основе предложенной ранее (РЖХим, 1954, 14334) модели тонкой структуры углей в виде ароматич. ядра с присоединенной к нему боковой цепью рассмотрен процесс обуглероживания углей в пласте. На обуглероживание влияет т-ра, зависящая от глубины залегания, от экзотермич. процессов при обуглероживании и от пластич. деформаций в угле под действием давления. Давление не приводит к непосредственному разрыву связей в молекуле, а лишь смещает равновесие системы в сторону обуглероживания. Такое влияние давления возможно вследствие пористого строения углей; оно вызывает ускорение обуглероживания под действием тектонич. процессов. Рассмотрены при дополнительных упрощениях и допущениях некоторые физ.-хим. характеристики углей: уд. объем, мол. вес, модуль упругости, прочность, экстрагируемость, теплота сгорания и теплота смачивания. Объяснены случаи несовпадения эксперим. и рассчитанных по предложенной модели значений этих характеристик. Л. Р.

42376. **К вопросу о возможности существования изоморфного ряда оливенит — либетенит. Сумин Н. Г.,** Тр. Минералог. музея АН СССР, 1955, вып. 7, 165—169

На основании генетич. родства минералов либетенита $Cu_2[OHPO_4]$ (I) и оливенита $Cu_2[OHAsO_4]$ (II), а также большого сходства их физ., кристаллографич. и кристаллохим. свойств, предположено существование изоморфного ряда I—II. Значительное содержание P_2O_5 во многих II и As_2O_5 в I является существенным указанием на возможность изоморфной смесимости между I и II. По мнению автора, минералы группы элита и подобные им образования арсенатов типа деревянистой медной руды являются, повидимому, промежуточными членами ряда I—II. Ю. П.

42377. **Преобразование индексов при двойниковом скольжении. Пабст** (Transformation of indices in twin gliding. Pabst A.), Bull. Geol. Soc. America, 1955, **66**, № 7, 897—912 (англ.)

Указывается, что наиболее удобной для расчетов формой преобразования индексов является матрица, подобная употребляемой при перемене выбора координатных осей. Рассматриваются три различных случая двойникового скольжения: 1) простой сдвиг центров атомов (Au), 2) сдвиг, сопровождающийся вращением отдельных групп атомов (CO_3^{2-} в кальците), 3) отсутствие определенно выраженной плоскости контакта двух двойниковых компонент (переходные слои со структурой вюртцита в сфалерите). А. У.

42378. **О сильных и слабых статистических соотношениях между знаками структурных амплитуд. Белов Н. В., Головастиков Н. И.,** Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 5, 978—980

С помощью наглядных геометрич. построений оценивается вероятность выполнения статистич. равенств между знаками структурных амплитуд при линейных комбинациях индексов *H* и *K*. Все выводы относятся к плоской ячейке (проекции), содержащей 2 атома, связанные центром симметрии. Получены следующие результаты. 1. Вероятность выполнения соотношений типа $S_{H+2nK} = S_H S_K$ для амплитуд любой величины равна 0,5; вероятность не увеличивается при ограничении величин амплитуд снизу. 2. Максим. вероятность выполнения статистич. равенств типа $S_{H+(2n+1)K} = S_H S_K$ равна 0,6. При ограничении модулей единичных структурных амплитуд снизу вероятность возрастает, но остается значительно меньшей, чем в случае $S_{H+K} = S_H S_K$. Отсюда сделан вывод, что из линейных комбинаций *H* и *K* наиболее выгодной является $H + K$. 3. Для комбинации индексов *H* с индексами, кратными *H* (напр. *H*, *H*, 2*H*; *H*, 2*H*, 3*H* и т. д.), показано, что наибольшую силу имеет равенство $S_{3H} = S_H S_{2H}$, выполняющееся (в случае 2 атомов) с вероятностью $10/12 = 0{,}833$. Наиболее слабым из рассмотренных является соотношение $S_{2H} = S_H S_H$ с вероятностью 0,5. 4. Из-за низкой вероятности выполнения соответствующих статистич. равенств при определении знаков структурных амплитуд не рекомендуется составлять соотношения между амплитудами симметрично связанных отражений. Ю. П.

42379. Об основных предположениях и правильности соотношений Сахариасена между знаками в рентгеноструктурном анализе. Берто, Пепинский (On the basic assumptions and the validity of Zachariasen's sign relations in X-ray crystal analysis. Bertaut E. F., Pepinsky R.), Acta crystallogr., 1954, **7**, part 2, 214—215 (англ.)

Дан вывод основного соотношения Сахариасена $S_H = S(S_{k_i} S_{H+\kappa_i})$ и обсуждаются условия его выполнения. Д. Х.

42380. Интенсивность рентгеновского диффузного рассеяния, обусловленного тепловым колебанием атомов. Лаваль (Intensité des rayons X diffusés par l'agitation thermique des atomes. Laval Jean), C. r. Acad. sci., 1953, **236**, № 18, 1765—1767 (франц.)

42381. Количественная рентгенографическая методика для многокомпонентных систем. Блэк (A quantitative X-ray diffraction technique for multicomponent systems. Black R. H.), Chem. in Canada, 1953, **5**, № 10, 90 (англ.)

Описана методика рентгенофазового анализа образцов бокситов. Использован прибор с автоматич. регистрацией интенсивности диффракционных максимумов, а соответствующие расчеты выполнялись с помощью спец. устройства. Анализ образца занимает ~ 10 мин. К. Н.

42382. Съемка по методу Дебая — Шеррера с изогнутым кристаллом-монохроматором. Плитт, Рёйбер (Debye — Scherrer-Aufnahmen mit gebogenem Monochromatorkristall. Plieth Karl, Reuber Ellen), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 4, 197—204 (нем.)

Описывается применение шлифованных и изогнутых кристаллов-монохроматоров при съемке дебаеграмм. Для точных измерений интенсивности должны быть введены поправки на поляризацию: а) отраженные лучи от монохроматора и препарата лежат в одной плоскости; $P_{\|} = (1 + \cos^2 2\varphi \cos^2 2\theta)/(1 + \cos^2 2\varphi)$; б) отражающие плоскости взаимно перпендикулярны; $P_{\perp} = (\cos^2 2\varphi + \cos^2 2\theta)/2$ (где φ — угол скольжения на кристалле-монохроматоре, θ - угол скольжения на препарате). При съемке по способу Брегга—Брентано вводятся обычные поправки, съемка по способу Гинье требует замены фактора $1/\sin 2\theta$ на $1/\sin 2\theta \cos(2\theta \pm \beta)$, где β — угол установки камеры. Камера с монохроматором жестко крепится против окошка рентгеновской трубки. При помощи щели, середина которой совпадает с фокальной линией, предусмотрена возможность изменения расходимости пучка рентгеновских лучей. Наиболее благоприятные условия в опытах авторов были найдены при длине диафрагмы 50 *мм* и щели 0,3×2 *мм*², при которой расходимость составляла 21′. Авторы указывают на преимущества съемки образцов в виде пластинок, так как в этом случае выполняются условия фокусировки. Г. Г.

42383. Новый тип рентгенограммы — высоковольтная лауэграмма. Пейзер, Рейт (A new type of X-ray diffraction picture (high-voltage Laue photographs). Peiser H. S., Rait J. R.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 11, 738 (англ.)

Если направить на поликристаллич. образец, напр., стали, толщиной 5—6 *мм* пучок «белого» рентгеновского излучения от трубки, работающей при высоком электрич. напряжении ~190 *кв*, то в проходящем пучке получается рентгенограмма с вытянутыми пятнами, соответствующими отражению излучения разных длин волн от одних и тех же плоскостей кристалликов (полихроматич. «хвосты»). Образец поглощает мягкое излучение (примерно до эквивалента 90 *кв*). Пропускаемому более жесткому излучению соответствуют диффракционные сферы большого радиуса. Ур-ние Вульфа—Брегга удовлетворяется для целого набора длин волн. Указывается, что новый вид рентгеносъемки открывает возможности исследования размеров зерна внутренних напряжений и т. д. в глубинах образцов, недоступных при другой методике рентгенографич. исследований. Б. П.

24384. Структура $Re_{24}Ti_5$. Тшебятовский, Немец (Struktura $Re_{24}Ti_5$. Trzebiatowski Włodzimierz, Niemiec Jan), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2-3, 277—283 (польск.; рез. англ., русс.)

При исследовании двойной системы Re — Ti найдено интерметаллич. соединение $Re_{24}Ti_5$, устойчивое в интервале 600—1700°. Рентгенографически (методом порошка) определена куб. объемноцентрированная структура типа *A*12 (α-Mn) с *a* 9,59 kX. $\rho_{рент}$ 17,73, $\rho_{пикн}$ 17,55. Анализы интенсивности показывают, что возможное упорядоченное распределение атомов в положениях: 24Re в *uuv*, 24Re в *u′u′v′*, 2Ti в 000, 8Ti в *www*, где *w* 0,317, *u* 0,356 *v* 0,042, *u′* 0,089, *v′* 0,278. В. Г.

42385. Система платина — рений. Тшебятовский, Берак (The platinum — rhenium system. Trzebiatowski W., Berak J.), Bull. Acad. polon. sci., 1954, **2**, № 1, 37—40 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 9334.

42386. О распределении электронной плотности в цинковой обманке. Юмперц (Über die Elektronendichteverteilung in der Zinkblende. Jumpertz E. A.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 5, 419—425 (нем.)

Исследуется распределение электронной плотности в кристалле ZnS в проекции на плоскость (110). Значения фазовых углов α_{hkl} рассчитаны автором (для построения синтеза Фурье) по новому методу. Полагая $\mathrm{tg}\,\alpha_{hkl} = \Sigma_r f_r \sin 2\pi(hx_r + ky_r + lz_r)/\Sigma_r f_r \cos 2\pi(hx_r + ky_r + lz_r)$, автор получает для ф. гр. $F\bar{4}3m$, к которой принадлежат кристаллы ZnS, значения: $\mathrm{tg}\,\alpha = 0$ для $h + k + l = 2n$ и $\mathrm{tg}\,\alpha = f_S/f_{Zn}$ для $h + k + l = (4n + 1)$ (f_r — функция атомного рассеяния, x_r, y_r, z_r — координаты *r*-го атома). Для использования измеренных структурных амплитуд к определению фазового угла ф-лы преобразуются в виде: $\mathrm{tg}\,\alpha_{(F_3)} = (F_1 - F_2)/(F_1 + F_2)$, где $F_1 = 4(f_{Zn} + f_S)$; $F_2 = 4(f_{Zn} - f_S)$; $F_3 = (f_{Zn} \pm i f_S)$. Кривые f_{Zn} и f_S по Хартри исправлены для комнатной т-ры путем расчета характеристич. т-р для S ($\theta = 334 \pm 5°$) и ZnS ($\theta = 248 \pm 5°$) и приняв $\theta_{Zn} = 232 \pm 5°$. Построены одномерные проекции электронной плотности на направления [001] и [111], двумерная проекция на плоскость [110] и линейное сечение вдоль [111]. Установлено, что в куб. кристаллах ZnS осуществляется смешанный тип связи, в котором наряду с отчетливой металлич. связью принимают участие гетерополярные и гомополярные компоненты (соответственно в колич. отношении ²/₃ и ¹/₃). Г. Г.

42387. Кристаллическая структура P_4S_3. Хаутен, Вос, Вигерс (The crystal structure of P_4S_3. Houten S. van, Vos Aafje, Wiegers G. A.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 8-9, 1167—1170 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование P_4S_3 с целью установления его структурной ф-лы. Кристаллы P_4S_3 ромбич. Параметры решетки: *a* 10,63, *b* 9,69, *c* 13,72A, *n* = 8, ф. гр. *Pnma*. Первоначальные сведения о структуре получены из трехмерного синтеза Паттерсона с последующим уточнением координат по проекциям Фурье. Молекула в кристалле имеет ту же конфигурацию, что и в газе (Hassel O., Pettersen A., Tidsskr. kjemi Bergves. og metallurgi, 1941, **1**, 57). Средние расстояния P — S и P — P равны 2,10 и 2,24 A со-

ответственно. Те же расстояния в P_4S_{10} и P_4S_7 составляют 2,08 и 2,37 А (РЖХим, 1956, 31732). Е. Ш.

42388. **Рентгенографическое исследование переходных продуктов обезвоживания гидрата окиси алюминия. Терсян, Папе, Шарье** (Étude aux rayons X des alumines anhydres de transition. Tertian Robert, Papée Denis, Charrier Jacques), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 1, 98—99 (франц.)

Установлено, что продукты термич. распада гидратов Al_2O_3 (гидраргиллита разной степени измельчения, байерита и бёмита при атмосферном давлении и в вакууме) всегда представляют собой смеси различных модификаций, причем подтверждено существование трех кристаллич. модификаций: δ,θ и К. А. С.

42389. **О высокотемпературном кристобалите в опалах, бентонитах и стеклах. Флёрке** (Zur Frage des «Hoch»-Cristobalit in Opalen, Bentoniten und Gläsern. Flörke Otto W.), Neues Jahrb. Mineralogie. Monatsh., 1955, № 10, 217—223 (нем.)

В результате рентгенографич. исследования в камере типа Гинье (λCu-Kα) установлено, что кристобалит, присутствующий в некоторых опалах, бентонитах и стеклах (расстеклованных), представлен не высокотемпературной, как считалось прежде, а низкотемпературной модификацией с одномерной неупорядоченностью вдоль [111], обусловливающей сокращение числа линий на рентгенограммах порошков и размытость некоторых отражений. Одновременное присутствие линий низкотемпературного кристобалита и тридимита на рентгенограммах нескольких проб объясняется, по мнению автора, не наличием механич. смеси модификаций SiO_2, а тем, что в отдельных кристаллитах существуют участки, внутри которых слои, образуемые атомами О, наложены друг на друга по закону либо кубич. (кристобалит), либо гексагональной (тридимит) упаковки. Отмечается, что чем больше разупорядоченность структуры кристобалита, тем ниже т-ра образования этого минерала. Ю. П.

42390. **Исследование структуры моноклинной модификации трехокиси мышьяка — клаудетита II. Беккер, Плит, Странский** (Strukturuntersuchung der monoklinen Arsenikmodifikation Claudetit II. Becker K. A., Plieth K., Stranski I. N.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, **275**, № 6, 297—300 (нем.)

Игольчатые монокристаллы As_2O_3 образуют две внешне неразличимые модификации. Структура одной из них (I) была описана авторами ранее (Z. anorgan. und allgem. Chem., 1951, **266**, 293). Исследование второй модификации, названной клаудетит II, производилось методами вращения и Вейссенберга (вокруг оси иглы). Элементарная ячейка: a 7,99, b 4,57, c 9,11 А, β 78°19′; $\rho_{рент}$ 4,02; $n = 4$; ф. гр. Pn. Ось иглы [010]. Определение структуры производилось методами синтеза F^2- и F-рядов. Из 12 атомов определены только 8. Координаты атомов не приводятся. Имеется аналогия со структурой I. Ю. Т.

42391. **Оптико-диффракционные методы для установления эффекта водородных атомов на интенсивность лучей. Пиннок, Липсон** (Optical-diffraction methods for deducing the effects of hydrogen atoms on X-ray intensities. Pinnock P. R., Lipson H.), Acta crystallogr., 1954, **7**, № 8-9, 594 (англ.)

При исследовании структуры трифенилена методом Фурье-проекций (Taylor C. A., частное сообщение) имелись признаки обнаружения атомов Н в проекции (001). Для проверки этого и определения доли интенсивности 12 атомов Н во всех отражениях типа $hk0$ применен оптич. метод (РЖХим, 1956, 35081). Из известных положений атомов С в этой структуре и принятого расстояния С — Н 1,07 А рассчитаны возможные положения атомов Н. Затем изготовлен макет структуры, при помощи которого получена диффракционная оптич. картина. Учет интенсивности, рассчитанной по найденным таким образом положениям атомов Н, значительно улучшает соотношение между $F_{оп}$ и $F_{выч}$. Для устранения систематич. расхождения между этими значениями в области малых sin θ/λ необходимо введение, по мнению авторов, поправки на поглощение. Г. Г.

42392. **Переход порядок — беспорядок в борогидридах щелочных металлов. Стивенсон, Райс, Стокмейер** (Order — disorder transitions in the alkali borohydrides. Stephenson C. C., Rice D. W., Stockmayer W. H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1960 (англ.)

Найдены т-ры превращения (T_c) низкотемпературных тетрагональных модификаций борогидридов щел. металлов в высокотемпературные куб.: KBH_4 76°K, $RbBH_4$ 44°K, $CsBH_4$ 27°K. Показано, что расстояние r между центрами соседних ионов BH_4^- (РЖХим, 1955, 1722) и $\lg T_c$ связаны линейной зависимостью. Авторы считают, что этим подтверждено предположение (РЖХим, 1956, 15571) о том, что превращение является переходом порядок — беспорядок, связанным с ориентацией тетраэдрич. иона BH_4^-, так как увеличение энергии неупорядоченной фазы ΔE приблизительно пропорционально $\exp(-r/\rho)$. Наклон прямой $T_c = f(r)$ дает для ρ значение 0,45 А. Е. Ш.

42393. **Элементарные ячейки титанатов бария BaO·2TiO₂ и BaO·4TiO₂. Лукашевич, Тшебятовский** (Komórki sieciowe tytanianów baru $BaO \cdot 2TiO_2$ i $BaO \cdot 4TiO_2$. Łukaszewicz K., Trzebiatowski W.), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2-3, 943—944 (польск.; рез. англ.)

Рентгенографически (излучение Cu-K_α) определены параметры решетки для моноклинной $BaO \cdot 2TiO_2$ (a 9,32; b 3,90, c 8,38 А, β 102°, $\rho_{эксп}$ 5,20, $\rho_{рент}$ 5,24, $n = 3$) и ромбич. $BaO \cdot 4TiO_2$ (a 14,53, b 6,3, c 3,79 А, $\rho_{эксп}$ 4,58, $\rho_{рент}$ 4,55, $n = 2$, ф. гр. $Pmmn$ или Pmn). В. Г.

42394. **Прохождение рентгеновских лучей через кальцит при лауэвской диффракции. Рогоса, Шварц** (X-Ray path through calcite in Laue diffraction. Rogosa George L., Schwarz Guenter), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 8, 967—968 (англ.)

Интенсивность первичного пучка рентгеновских лучей, проходящих через идеальный монокристалл, может возрастать (аномальное пропускание), уменьшаться (экстинкция), проходить через максимум или минимум, когда кристалл поворачивается относительно положения, в котором возникает диффракционный максимум (Borrmann G., Physik. Z., 1941, **43**, 157; Z. Phys., 1950, **127**, 297). Экспериментально исследовано прохождение излучения Mo-K_α через кристаллы кальцита с помощью спектрометра с Г.—М.-счетчиком. В тонком кристалле кальцита (0,4 *мм*; случай экстинкции) первичный пучок не смещается, когда кристалл попадает в положение отражения. В кристаллах же толщиной 2,27 и 3,5 *мм* (аномальное пропускание) обнаружено, что один край первичного пучка сохраняет свое положение, а другой смещается на величину, согласующуюся с теоретически вычисленной (Laue M. von, Acta crystallogr., 1952, **5**, 619). Наличие несмещенного края означает, что первичный пучок частично распространяется прямолинейно, начиная отражаться от плоскостей в глубине кристалла. Б. П.

42395. **Свойства феррита лития LiFeO₂. Коллонг** (Sur les propriétés du ferrite de lithium $FeLiO_2$. Col-

longues Robert), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 22, 1577—1580 (франц.)

Полученный при т-рах > 700° и быстро охлажденный $LiFeO_2$ имеет структуру типа NaCl с параметром *a* 4,138 A. Ионы Fe^{3+} и Li^+ распределены беспорядочно. Изучалось влияние нагрева на степень упорядочения в расположении катионов. При 600—670° образуется тетрагональная структура (Q_1) с параметрами $a = b = 4{,}04$ A, $c = 2c' = 8{,}68$ A. Ионы Fe^{3+} и Li^+ расположены так же, как катионы в халькопирите (Barblan и др. Helv. chim. acta, 1944, **27**, 88; Braun P., Nature, 1952, **170**, 1123). Неупорядоченный феррит, нагретый до т-р < 400°, обнаруживает тетрагональную решетку Q_2, отличную от Q_1, с параметрами: $a = b = 4{,}07$, *c* 4,28 A; на рентгенограмме Q_2 появляется очень интенсивная линия (001), свидетельствующая о существовании плоскостей типа (00*l*) с чередованием ионов Fe^{3+} и Li^+. Новая структура, по мнению автора, является упорядоченной, типа AuCu. При нагревании упорядоченного феррита до некоторой промежуточной т-ры (напр. до 500°) сначала появляется форма Q_2, которая затем постепенно переходит в Q_1. После 25 дней нагрева при 500° фаза Q_2 исчезает полностью. Г. Г.

42396. **Влияние замещений на тетрагональную деформацию в феррите и хромите меди. Делорм** (Influence des substitutions sur la déformation quadratique dans les ferrite et chromite de cuivre. Delorme Claude), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 22, 1588—1589 (франц.)

Изучено изменение отношения *c* : *a* в тетрагональных ферритах $Fe_2Cu_{1-x}M_xO_4$ и хромитах $Cr_2Cu_{1-x}M_xO_4$ (M = Ni, Co, Mg, Zn, Cd, Ca) как функции величины *x* и радиуса иона M. Медленно охлажд. феррит Cu имеет почти обращенную шпинельную тетрагональную ячейку $c : a = 1{,}06$; хромит Cu имеет $c : a = 0{,}92$ и является нормальной шпинелью. Соединения различных составов получены путем обжига смесей нитратов. Показано, что отношение *c* : *a* приближается к единице по мере увеличения конц-ии заместителя. За исключением $Fe_2Cu_{0.75}Mg_{0.75}O_4$, $Fe_2Cu_{0.9}Zn_{0.1}O_4$ и $Cr_2Cu_{0.45}Zn_{0.55}O_4$, обнаруживающих 2 фазы (куб. и тетрагональную), все смеси однофазные (куб. или тетрагональные). Предельное содержание *x*, при котором хромит или феррит сохраняет тетрагональную симметрию, понижается с увеличением ионного радиуса заместителя. Введение 2-валентного иона в феррит Cu ($c : a > 1$) и в хромит Cu ($c : a < 1$) приводит к уменьшению деформации ($c : a \approx 1$). Г. Г.

42397. **О структурах модификаций Ca_2SiO_4. Зальфельд** (Zur Struktur des Dicalciumsilikats. Saalfeld H.), Neues Jahrb. Mineralogie (Monatsh.), 1953, № 3-4, 82—90 (нем.)

Рентгенографически (высокотемпературная съемка, ионизационная регистрация интенсивности) исследован процесс полиморфных превращений синтетич. (свободных от примесей) образцов Ca_2SiO_4 в широком температурном интервале вплоть до 1600°. При 1200° $SiO_2 \cdot 2CaO$ превращается в α'-фазу: дальнейшие превращения: α' → γ (850°), α' → β' (675°) и α' → α (1450°) → ? (1600°) (необъясненные структурные изменения). Обсуждается на основе структурных данных вопрос о причинах, способствующих переходу α' → β' или α' → γ. Монокристаллы γ-формы исследованы рентгенографически (методом колебаний) до и после нагревания. Определена взаимная ориентация α' — γ-решеток, что позволило кристаллохимически объяснить процесс перехода α' — γ, сопровождающийся значительным увеличением объема (распадение в порошок) образцов. Э. Г.

42398. **Структура Hg_2NHBr_2. Бродерсен** (Die Struktur von Hg_2NHBr_2. Brodersen Klaus), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 11, 723—726 (нем.)

Подробное изложение ранее опубликованных данных (РЖХим, 1954, 46066). Отмечено, что особенностью соединений $Hg(NH_3)_2X_2$ (MacGillavry C. H., Bijvoet J. M., Z. Kristallogr., 1936, **A94**, 240), $HgNH_2X$ (РЖХим, 1954, 35585), Hg_2NHBr_2 и Hg_2NX (РЖХим, 1954, 35586) является четверная координация атома N и линейная конфигурация атома Hg. В ряду этих соединений наблюдается переход от структуры с изолированными группами $H_3N — Hg — NH_3$ в $Hg(NH_3)_2X_2$ к цепной структуре $— NH_2 — Hg — NH_2 — Hg —$ в $HgNH_2X$, далее к слоистой в Hg_2NHBr_2 и, наконец, к каркасной (из групп Hg_2N) в Hg_2NX. Е. Ш.

42399. **Исследование кристаллической структуры гидрата трисульфимида серебра $(AgNSO_2 \cdot H_2O)_3$. Фишер, Андресс** (Untersuchung über die Kristallstruktur des Silbertrisulfimid-Hydrates $(AgNSO_2 \cdot H_2O)_3$. Fischer K., Andress K. R.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **281**, № 3-4, 169—182 (нем.)

Соединение $(AgNSO_2 \cdot H_2O)_3$ (РЖХим, 1955, 28726) образует гексагональные кристаллы. Параметры решетки: *a* 10, 59, *c* 5,37 A, *n*=6, ф. гр. $P\bar{6}2c$. Исследование структуры проведено построением одномерных сечений Паттерсона — Харкера и методом проб. Выдвинут следующий вариант структуры: атомы Ag занимают положение 6 (*h*); центры тяжести тримерных анионов $(NSO_2)_3^{3-}$, в которых атомы N и S образуют замкнутую кольцеобразную плоскую группировку, находятся в положении 2 (*d*). Структура построена из тримерных молекул $(AgNSO_2 \cdot H_2O)_3$. Спектры поглощения $(CH_3NSO_2)_3$, $(NH_4NSO_2)_3$ и $(HNSO_2)_3$ в области 210—400*mμ* показывают, по мнению авторов, что плоское строение колец не обусловлено явлениями мезомерии. Е. Ш.

42400. **О джемсоните из Бейерланда (Оберпфальц). Хиллер** (Über Jamesonit von Bayerland (Oberpfalz). Hiller Joh.-E.), Neues Jahrb. Mineralogie. Monatsh, 1955, № 10, 238 (нем.)

Исправление к статье автора (РЖХим, 1955, 36734) о том, что минерал, принятый ранее за фалькманит, оказался джемсонитом. Предполагается, что сростки джемсонита и буланжерита являются ориентированными, причем плоскостью срастания являются (110) джемсонита и (100) буланжерита. Ю. П.

42401. **Новый минерал ликазит $Cu_{12}(OH)_{14}(NO_3)_4(PO_4)_2$. Шёп, Борхерт, Колер** (La likasite $Cu_{12}(OH)_{14}(NO_3)_4(PO_4)_2$ nouveau minéral. Schoep A., Borchert W., Kohler K.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, **78**, № 1-3, 84—88 (франц.)

Ликазит — новый минерал, найденный в руднике Ликази (Бельгийское Конго). Кристаллы ромбич., плоские таблички. Простые формы: {001}, {010}, {100}, {101}, {012}, {014}, {018}, {105}, {108}, совершенная спайность по (001). Параметры решетки: *a* 5,79; *b* 6,72; *c* 21,65A, ρ=2,97, ф. гр. D_{2h}^9. Показатели преломления: 1,61 (‖ *a*) и 1,69 (‖ *b*). Минерал голубоватого цвета, растворяется в к-тах. В. Г.

42402. **Определение состава и термической истории плагиоклазов при помощи рентгеновского исследования методом порошка. Гудьер, Даффин** (The determination of composition and thermal history of plagioclase by the X-ray powder method. Goodyear J., Duffin W. J.), Mineral. Mag., 1955, **30**, № 229, 648—656 (англ.)

Сопоставляется диффракционная картина для синтетич. и природных плагиоклазов различного состава, подвергнутых нагреванию при 1050—1400° в течение 2—21 дней. Исследование проведено методом порошка на излучении Cu-K_α в фокусирующей камере диам. 20 *см*. Полученные данные сопоставлены с диффракцией ненагретых образцов. Установлено, что в большинстве на-

гревавшихся образцов плагиоклаза наблюдается некоторое изменение порошкового диффракционного узора, причем это различие возрастает с уменьшением содержания анортитовой составляющей. У анортитов и битовнитов такого различия практически не обнаружено. В. Ф.-К.

42403. Рентгенографические исследования разных видов асбеста. Ф р е й е р (Badania rentgenograficzne różnych rodzajòw azbestu. F r e y e r G ü n t h e r), Przegl. geol., 1954, № 10, 434—436 (польск).

Обобщение ранее опубликованных результатов исследования (РЖХим, 1954, 24130, 24131, 47007). Г. Г.

42404. Ромбический шамозит из руд Сент-Барб. Д ё д о н (La chamosite orthorhombique du minerai de Sainte-Barbe, couche grise. D e u d o n M a d e l e i n e), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, **78**, № 7—9, 475—480 (франц.)

Описан шамозит, содержащийся в железных рудах Сент-Барб (Мерт и Мозель, Франция). По порошкограмме определены характерные для шамозита межплоскостные расстояния. Приведены электронные микрофотографии (×20 000), указывающие на преобладание кристаллов гексагонального габитуса. На основании хим. анализа установлена структурная ф-ла: $(Si_{1,54}Al_{0,46})(Fe^{2+}_{1,79}Mg_{0,50}Mn_{0,05}Al_{0,59})\ O_5(OH_4)\cdot 1,5\ H_2O$. Г. Г.

42405. Кристаллическая структура комплекса этилен—хлорид палладия. Д е м п с и, Б е н з и г е р (The crystal structure of an ethylene — palladium chloride complex. D e m p s e y J. N., B a e n z i g e r N. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 4984—4987 (англ.)

$PdCl_2\cdot C_2H_4$ образует ромбич. кристаллы. Параметры решетки: *a* 15,41, *b* 9,29, *c* 7,23A, *n* = 4, ф. гр. *Pbam* или *Pba* 2. Исследование структуры проведено методом проекций и сечений Паттерсона и Фурье. Молекулы комплекса образуют димер, в котором 2 атома Cl являются общими для двух атомов Pd и образуют

$$\begin{matrix} C_2H_4 \\ Cl \end{matrix} \rangle Pd \langle \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \rangle Pd \langle \begin{matrix} Cl \\ C_2H_4 \end{matrix} . \qquad I$$

мостик (I). Координация атома Pd — плоский квадрат, димер имеет *транс*-конфигурацию. Расстояния внутри молекулы: Pd — Cl 2,33; 2,43; 2,18A, Pd — C 2,34 — 2,28A. Углы при атоме Pd составляют в среднем 86° и 94°. Анализ построенных синтезов позволяет предположить, что ось группы C_2H_4 перпендикулярна плоскости димера, а центр ее двойной связи лежит в этой плоскости. Е. Ш.

42406. Кристаллическая структура стирол — хлорид палладия. Х о л д е н, Б е н з и г е р (The crystal structure of styrene — palladium chloride. H o l d e n J. R., B a e n z i g e r N. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 4987—4990 (англ.)

$PdCl_2\cdot C_6H_5CH = CH_2$ образует моноклинные кристаллы. Параметры решетки: *a* 13,50, *b* 4,99, *c* 19,19A, β 135°,5, *n* = 4, ф. гр. $P2_1/c$. Структура *h*0*l* и *hk*0 определена по проекциям Паттерсона и Фурье (разрешились не только атомы Pd и Cl, но и атомы C) и уточнена с помощью трехмерных синтезов. Молекулы комплекса образуют димеры около центра симметрии, аналогичные $PdCl_2\cdot C_2H_4$ (см. пред. реф.) Квадратная конфигурация связей около атома Pd требует размещения всех атомов Pd и Cl в одной плоскости. Однако 2 атома $Cl_{(2)}$ (не образующие мостика) выходят из этой плоскости на 0,13 A. Межатомные расстояния: $Pd - Cl_{(2)}$ 2,27, $Pd - Cl_{(1)}$ 2,41 (против связи Pd — C) и 2,32, Pd — Pd 3,46 A. Плоскость димера почти перпендикулярна двойной связи C = C. Это подтверждает предположение (РЖХим, 1954, 30233), что связь атома Pd с этиленовой группой обусловлена взаимодействием одной из гибридных орбит dsp^2 атома Pd и π-орбитой связи $> C = C <$. Е. Ш.

42407. Кристаллическая структура нитрата метилгуанидина. К е р т и с, П а с т е р н а к (The crystal structure of methylguanidinium nitrate. C u r t i s R i c h a r d M., P a s t e r n a k R. A.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 11, 675—681 (англ.)

Нитрат метилгуанидина $(C_2H_8O_3N_4)$ с т. пл. 150° образует ромбич. кристаллы с параметрами решетки: *a* 13,243, *b* 6,427, *c* 7,289 A, $\rho_{изм}$ 1,459, $\rho_{рент}$ 1,457, *n* = 4, ф. гр. *Pnma*. Кристаллы имеют спайность перпендикулярно оси *b*. Исследование производилось в камере типа Страуманиса и в эквинаклонной камере Вейссенберга на излучении Cu-K_α и Mo-K_α. Для определения структуры применялся метод построения обобщенных проекций Паттерсона (РЖХим, 1955, 33916). Уточнение параметров структуры проведено с помощью обобщенных проекций Фурье. Среднее стандартное отклонение межатомных расстояний 0,007 A и углов 0,5°. Структура слоистая, расстояние между слоями ½ *b*. Связи между слоями ионные (каждый катион окружен двумя анионами, и наоборот). В слоях ионы связаны четырьмя водородными связями NH...O вдоль оси *c* и одной — вдоль оси *a*. Группа CN_3 в ионе $[CH_3NHC(NH_2)_2]^+$ и группа NO_3^- — являются плоскими и обладают тригональной симметрией. В. П.

42408. Кристаллографические данные для ряда алкалоидов. III. Л а в е л л (Crystallographic data for certain alkaloids. III. L o v e l l F. M.), Acta Crystallogr., 1953, **6**, № 11—12, 869 (англ.)

Рентгенографически определены параметры решетки и плотности эфедрина, сульфата горденина, гоматропина, бромгидрата гоматропина, физостигмина, наркотина, бензойнокислого хинидина. В. Г.

42409. Об электронограммах от CuO. Х е й д е н р е й к, С т о р к с (Note on electron diffraction patterns of CuO. H e i d e n r e i c h R. D., S t o r k s K. H.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 8, 1056 (англ.)

Подтверждено наличие описанных ранее (РЖХим, 1955, 45353) аномалий в интенсивностях на электронограммах от CuO, обусловленных, по мнению авторов, не игольчатым габитусом кристаллов, а существованием предпочтительной ориентировки или взаимодействием диффрагированных лучей в кристалле (динамич. эффекты). Н. Ш.

42410. Центры окрашивания в кристаллах KCl и KCl-Ag и влияние гамма-лучей Co^{60} на процессы их образования. П о л и т о в Н. Г. შეღებვის ცენტრები KCl-ისა და KCl-Ag-ის კრისტალებში და Co^{60}-ის გამა-სხივების გავლენა მათი წარმოშობის პროცესებზე. პ ო ლ ი ტ ო ვ ი ნ.), საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, Сообщ АН ГрузССР, 1955, **16**, № 7, 517—523 (груз, русс.

В спектре поглощения (при 293° K) неокрашенных монокристаллов KCl-Ag (0,02 мол. % AgCl в расплаве), выращенных по Киропулосу, наблюдаются полосы при 220, 230 и 245 *м*μ. Окрашивание γ-лучами Co^{60} создает довольно слабые полосы при 290 и 440 *м*μ и интенсивную *F*-полосу при 565 *м*μ. Аддитивное окрашивание в парáх K при т-ре ⩽ 500° C создает интенсив-

ные полосы при 290 $m\mu$ (расщепленную на максимумы при 280 и 295 $m\mu$) и 440 $m\mu$ и очень слабую F-полосу; кристалл окрашивается в желтый цвет. Последующее облучение γ-лучами окрашивает кристалл в фиолетовый цвет, усиливает полосу при 440 $m\mu$ и создает интенсивную F-полосу (значительно более интенсивную, чем при облучении исходного кристалла). Полоса при 440 $m\mu$ смещается к 465 $m\mu$ в спектре KCl-Ag, окрашенного электролизом с K-катода, в спектре зеленых участков аддитивно окрашенных кристаллов KCl-Ag и в спектре KCl, окрашенного электролизом при 500°C с одновременным освещением лампой накаливания. Полосу при 440 или 465 $m\mu$ автор отождествляет с K-полосой, ранее наблюдавшейся в KCl (РЖХим, 1956, 12222). K-полоса в KCl-Ag обусловлена теми же K-центрами, что в KCl, но смещена к 440 $m\mu$ в связи с особенностями структуры и способа окрашивания. Относительная интенсивность F- и K-полос зависит от способа окрашивания, поэтому K-полоса не может быть обусловлена переходами электронов в F-центрах на высшие возбужденные уровни (РЖХим, 1955, 23167). На основании следующих данных автор приписывает ее частицам щел. металла в решетке KCl: 1) положение K-полосы не зависит от т-ры; 2) при низкой т-ре наибольшей фотоэлектрич. чувствительностью из длинноволновых центров обладают K- и R_1-центры (Oberly J., Phys. Rev., 1952, 86, 799); 3) положение K-полосы близко к полосе селективного фотоэффекта с K. В кристаллах KCl-Ag искажения решетки способствуют образованию K-центров. Ч. М.

42411. К вопросу о межатомном и решеточном потенциалах в кристаллической решетке твердого гелия. Хотон (A note on the interatomic and lattice potentials in solid helium. Hooton D. J.), Philos. Mag., 1955, 46, № 378, 707—710 (англ.)

Исследован вид межатомного потенциала $\varphi(r)$ (где r — расстояние между ближайшими атомами) и потенциала решетки $\Phi(a)$ (где a — расстояние между следующими ближайшими соседними атомами) в кристаллич. решетке твердого He. $\Phi(a)$ определен по данным теории газов (см. Yntema J. L., Schneider W. G., J. Chem. Phys., 1950, 18, 646; РЖХим, 1956, 21871) для куб. и компактной гексагональной решеток. Предполагается, что для теории кристаллич. решетки твердого He наилучшим приближением для $\varphi(r)$ является потенциал типа Леннард-Джонса, выбранный путем прямого его совмещения в области кристалла r (r от 2,9 до 3,7 А) с наиболее точными определениями $\varphi(r)$ из данных теории газов. Вычислены $\varphi(r)$ и его производные для потенциалов Интема и Шнейдера (см. ссылку выше) и 6—12 потенциала Ленард-Джонса; результаты отличаются на $\sim 8\%$. Определены точки минимума и точки перегиба кривых $\Phi(a)$. Различие в абс. величине $\Phi(a)$ для обоих типов потенциалов составляет $\sim 7{,}5\%$. Вычислены точки минимума и точки перегиба кривой $\varphi(r)$ для потенциалов типа Интема — Шнейдера, Мэзон — Райса и Де-Бура — Мичелса (Boer J. de, Michels A., Physica, 1938, 5, 945). Показана эквивалентность кривых $\Phi(a)$ для куб. и гексагональной плотноупакованных решеток. К. Р.

42412. Измерение упругости твердого аргона с помощью ультразвукового интерферометра. Баркер, Добс (Measurement of the elasticity of solid argon with an ultrasonic interferometer. Barker J. R., Dobbs E. R.), Philos. Mag., 1955, 46, № 381, 1069—1080 (англ.)

Интерферометрически измерена скорость (в $м/сек$) продольных v_l и поперечных v_t волн в поликристаллич. образце Ar в интервале т-р 65—80° K. При 70° K $v_l = 1375$, $v_t = 735$; при 80° K $v_l = 1320$, $v_t = 715$. Интерполяцией найдено, что сжимаемость изменяется от $0{,}42 \cdot 10^{-10}$ $см^2/дин$ при 0° K до $0{,}62 \cdot 10^{-10}$ $см^2/дин$ при т-ре плавления. Эксперим. данные согласуются с расчетными. Результаты согласуются со значением постоянной Грюнайзена $\gamma = \alpha V / \varkappa_s c_p = 1{,}2$. Б. К.

42413. Методы расчета электрического поля в кристалле. Канамори, Мория, Мотидзуки, Нагамия (Methods of calculating the crystalline electric field. Kanamori J., Moriya T., Motizuki K., Nagamiya T.), J. Phys. Soc. Japan, 1955, 10, № 2, 93—102 (англ.)

Предложены два метода расчета коэфф. разложения потенциала кристалла по сферич. функциям. Первый — развитие метода расчета постоянной Маделунга (Evjen H. M., Phys. Rev., 1932, 39, 675); он состоит в разбиении кристалла на нейтр. ячейки наибольшей симметрии, расположенные наиболее симметричным образом, и суммировании потенциалов таких ячеек. Второй — применение ряда Фурье по методу Берто (Bertaut F., J. phys. et radium, 1952, 13, 499; РЖФиз, 1954, 11540) для нахождения электростатич. энергии точечной или дипольной решетки. Точечные заряды заменяются сферич., что улучшает сходимость ряда без изменения величины потенциала. Рассчитаны коэфф. 4-го и 6-го порядков для решеток типа NaCl и CsCl и коэфф. 4-го порядка для решеток FeF_2 и CoF_2. К. Т.

42414. Энергии адсорбции и миграции на поверхности KCl. Хов (Surface adsorption and migration energies for KCl. Hove John E.), Phys. Rev., 1955, 99, № 2, 430—434 (англ.)

Вычислены энергии иона K^+ и молекулы KCl в зависимости от их положения над поверхностью (100) кристалла KCl. Наиболее устойчиво положение K^+ на расстоянии $\sim 0{,}9a$ над ионом Cl^- (a — кратчайшее расстояние между ионами в решетке KCl). Энергии связи K^+ и KCl с кристаллом равны соответственно 0,68 и 0,36 $эв$. Энергия активации для миграции K^+ вдоль поверхности составляет 0,23 $эв$. Предполагается, что для миграции KCl она имеет тот же порядок величины. Прежде чем испариться, K^+ проходит вдоль поверхности $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ $см$. Этого, по-видимому, достаточно для того, чтобы он застрял на каком-либо дефекте поверхности. Молекула же KCl испаряется до того, как она успеет пройти одно-два межатомных расстояния. Делается вывод, что скорость роста кристаллов KCl из пересыщенной газовой фазы, состоящей в основном из молекул KCl, должна быть очень мала. Ионизация пара привела бы к увеличению скорости роста кристаллов. Ш. К.

42415. Средний потенциал в кристалле. Берман (Average crystal potential. Birman Joseph L.), Phys. Rev., 1955, 98, № 6, 1863—1864 (англ.)

Средний потенциал в бесконечном неполярном кристалле вычислен путем решения ур-ния Пуассона при помощи ряда Фурье. Плотность заряда выбирается в виде $R(r) = Z[\delta(r) - R_s(r)]$, где Z — атомный номер, а $R_s(r)$ — сферически симметричная плотность электронов. Результаты совпадают с вычисленными по ф-ле Френкеля — Бете (Frenkel J., Z. Phys., 1930, 59, 649; Bethe H., Ann. Phys., 1928, 87, 55). Каждый тип частиц дает в средний потенциал вклад, который может быть определен из соответствующего атомного фактора рассеяния, содержащего коэфф. Фурье $R_s(r)$. При этом главную роль играет плотность валентных электронов, а так как ее значение в кристалле может сильно отличаться от значения в свободном атоме, то использование атомного фактора последнего для определения среднего потенциала в кристалле a priori невозможно. Метод допускает обобщение на ионные кристаллы путем добавления точечных зарядов, нейтрализующих ионы. К. Т.

42416. Физико-химические свойства двухатомных кристаллов с примесями чужеродных атомов различной валентности. Крёгер, Винк (Physico-chemical properties of diatomic crystals in relation to the incorporation of foreign atoms with deviating valency. Kröger F. A., Vink H. J.), Physica, 1954, **20**, № 11, 950—964 (англ.)

Рассмотрены ионные и электронные свойства двухатомных ионных кристаллов; содержащих примеси ионов, с валентностью, отличной от валентности ионов основной решетки (напр., CdS с примесью Ga^{3+}). Рассмотрены возможности восстановления электронейтральности кристалла путем: 1) образования вакансий; 2) восстановления или окисления основной решетки (введение электронов или дырок) и 3) образования вакансий катионов, захвативших дырку. Используя условия нейтральности кристалла, постоянства общего кол-ва примеси и закон действующих масс для различных мыслимых процессов между дефектами, авторы показывают, что все три пути восстановления нейтральности могут быть рассмотрены с единой точки зрения, но существенны при различных значениях параметров процесса (напр., давления пара металла, с которым находится в равновесии кристалл). Теоретич. зависимости конц-ий дырок, электронов и различных дефектов от давления пара металла удовлетворительно согласуются с эксперим. данными для CdS. М. Д.

42417. К термодинамике кристаллической решетки с вакансиями. Фастов Н. С., Пробл. металловед. и физ. металлов, 1955, сб. 4, 388—398

Выражения для термодинамич. потенциала решетки с вакансиями и хим. потенциалов вакансий и р-рителя получены на основе теории слабых р-ров. Рассмотрены термодинамич. устойчивость решетки с вакансиями, равновесная конц-ия вакансий, влияние упругой деформации и скалывающих напряжений на термодинамич. устойчивость твердого тела, тепловые эффекты, обусловленные образованием вакансий. А. Х.

42418. Электронная эмиссия с поверхностей твердых тел после механической обработки и облучения. Нассенштейн (Die Elektronenemission von Festkörperoberflächen nach mechanischer Bearbeitung und Bestrahlung. Nassenstein Heinrich), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 12, 944—953 (нем.)

Дан критич. анализ эксперим. данных по эмиссии (Э) электронов с поверхностей металлов и неметаллов после их механич. обработки или облучения рентгеновским, корпускулярным или УФ-излучением и развита единая теория, согласно которой механич. обработка создает на поверхности твердых тел высоколежащие энергетич. уровни, заполненные электронами, а облучение либо заполняет уже имеющиеся уровни, либо создает новые. Запаздывающая Э («послеток») обусловлена термич. освобождением электронов с этих уровней уже при комнатной т-ре. Повышение т-ры освобождает электроны из все более глубоко лежащих уровней. Облучение снова заполняет их. Цикл может быть повторен до тех пор, пока не исчезнут (путем возврата или диффузии) дефекты решетки, ответственные за уровни. Максимумы кривой термоэмиссии, аналогично пикам термовысвечивания в люминесценции, позволяют определить глубину уровней. Сдвиг границы внешнего фотоэффекта в сторону длинных волн обусловлен возможностью оптич. освобождения электронов с высоколежащих уровней вполне аналогично оптич. высвечиванию фосфоров. На основе этой аналогии автор получил теоретич. ур-ния для зависимости интенсивности Э от времени, т-ры, глубины уровней и их распределения в запрещенной зоне. Указано, что исследование запаздывающей Э является ценным методом изучения поверхностных уровней и дефектов твердых тел и поэтому важно для теории гетерог. катализа. А. Х.

42419. Кристаллизационная вода мальтозы и глюкозы и состояние сорбционной воды в крахмале на основании изучения радиочастотного спектра. Абади, Шарбоньер, Жидель, Жирар, Гильбо (L'eau dans la cristallisation du maltose et du glucose et états de l'eau de sorption de l'amidon d'après les spectres d'absorption en radiofréquences. Abadie P., Charbonniere R., Gidel A., Girard P., Guilbot A.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1953, **50**, № 7-8, C46—C52 (франц.)

Диэлектрические потери гидратированной глюкозы, мальтозы и крахмала измерены в частотном диапазоне 25 *гц* — 24 000 *Мгц*. Частотный ход потерь указывает, что они обусловлены одними и теми же полярными гидроксилами и свободными спиртовыми группами глюкозного кольца. В крахмале идентифицирована химически связанная и адсорбированная вода. При содержании воды $<15—16\%$ молекулы H_2O связаны химически. При более высокой конц-ии молекулы H_2O обусловливают сильные потери и дисперсию, и их время релаксации значительно выше, чем для химически связанной воды. В. Д.-К.

42420. Вычисление концентрации электронных ловушек в облученном нейтронами графите на основании измерений температурной зависимости коэффициента Холла. Джонстон (A calculation of the density of electrontrapping defects in neutron-irradiated graphite from measurements of the temperature variation of the Hall coefficient. Johnston D. F.), J. Nuclear Energy, 1955, **1**, № 4, 311—318 (англ.)

Дана модель для расчета коэфф. Холла R в графите. Приведены теоретич. кривые для 200 и 300° К, связывающие R с числом захваченных электронов n. Из наблюденного значения R определено, что n в облученном графите равно $\sim 2{,}8 \cdot 10^{19}$ *см*$^{-3}$ при 200° К и $\sim 3{,}4 \cdot 10^{19}$ *см*$^{-3}$ при 300° К (доза — $5 \cdot 10^{19}$ тепловых нейтронов на 1 *см*^{2}). В зависимости от т-ры и n вычислен хим. потенциал монокристалла ε_0. Рассмотрено влияние спинового и орбитального вырождения w на заполнение ловушек. В предположении, что имеется единственный уровень захвата ε_t, рассчитана плотность акцепторных дефектов $N = n\,\{1 + (2w)^{-1} \exp(\varepsilon_t - \varepsilon_0)/kT\}$, где ε_t находят эмпирически по температурному изменению n. Рассмотрен случай нескольких типов ловушек. Вероятное значение N для указанной дозы равно $\sim 1 \cdot 10^{20}$ *см*$^{-3}$. К. Т.

42421. Структурные изменения напыленных слоев германия в электронном микроскопе. Фишер, Рихтер (Struktur-Änderungen von Ge-Aufdampfschichten im Elektronenmikroskop. Fischer E. W., Richter H.), Ann. Physik, 1955, **16**, № 5—8, 193—209 (нем.)

Изучены изменения структуры тонких пленок Ge, происходящие в электронном микроскопе под действием интенсивного электронного облучения. Пленки, напыленные из пара на коллодиевую подложку, аморфны. При нагревании их до 250—500° образуются кристаллы размером в 100—200 A, которые в слоях толщиной $\geqslant 300—400$ A при резком нагревании превращаются вследствие собирательной рекристаллизации в крупные кристаллы слоистого строения. Разработанная авторами методика одновременного получения в электронном микроскопе теневого изображения объекта и соответствующей ему диффракционной картины позволила установить, что слоистые кристаллы представляют собой двойниковые образования с границей между двойниками, проходящей по плоскости (111). И. Т.

42422. Изменение параметра решетки KCl при облучении мягкими рентгеновскими лучами. Берри

(Change in KCl lattice by soft X-rays. Berry Chester R.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 934—936 (англ.)

Исследовано изменение параметра решетки *a* порошкообразных образцов KCl в процессе облучения мягкими рентгеновскими лучами (РЛ). Часть образцов окрашивалась при рентгенизации, а часть предохранялась от окрашивания путем одновременного освещения белым светом. *a* возрастает при рентгенизации, стремясь к насыщению, равному для всех образцов $\Delta a/a = 1 \cdot 10^{-5}$. Для неотожженных образцов состояние насыщения достигается при меньших дозах РЛ, чем для отожженных. Увеличение линейных размеров $\Delta l/l$ кристаллов KCl при рентгенизации в состоянии насыщения равно $20 \cdot 10^{-5}$ и приписано образованию дефектов по Шоттки, а не ростом *a*. Объемная доля этих дефектов равна $6 \cdot 10^{-4}$ и $\Delta a = 0{,}05a$ на 1 дефект, что согласуется с расчетом Мотта и Литтлтона (Mott N. F., Littleton M. J., Trans. Faraday Soc., 1938, **34**, 485). Отсутствие уменьшения Δa в окрашенных образцах относительно неокрашенных приписано образованию значительно большего числа дефектов по Шоттки, чем *F*-центров. А. Х.

42423. Измерение пропускания длинноволновых нейтронов как метод определения концентрации дефектов решетки в кристаллах. Антал, Уэйсс, Диенеш (Long-wavelength neutron transmission as an absolute method for determining the concentration of lattice defects in crystals. Antal J. J., Weiss R. J., Dienes G. J.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 4, 1081—1085 (англ.)

Показано, что длинноволновые нейтроны (0,001 *эв*) могут быть использованы для обнаружения изолированных точечных дефектов, на которых они рассеиваются. Так как поперечник рассеяния хорошо известен, то нетрудно найти абс. число междуузельных атомов и вакансий. Произведен расчет дополнительного рассеяния на дефектах и измерено рассеяние в графите, в котором дефекты создавались облучением нейтронами в ядерном реакторе. Для контроля исследовались образцы графита, не подвергавшиеся облучению. После сообщения дозы $1{,}1 \cdot 10^{20}$ нейтронов на 1 $см^2$ доля смещенных атомов равна 0,0263, что отлично согласуется с ожидаемым на основании теории Зейца (Seitz F., Disc. Faraday Soc., 1949, № 5, 271). Обсуждаются преимущества этого метода определения конц-ии дефектов по сравнению с методами измерения оптич. поглощения и остаточного сопротивления. Б. П.

42424. Химическая реакция для обнаружения эффекта Крамера. Феррони (A chemical test to reveal the Kramer effect. Ferroni E.), Research, 1955, **8**, № 10, S49—S50 (англ.)

Предложена р-ция для обнаружения эффекта Крамера—Русселла. При погружении свежезачищенного куска Al в насыщ. водн. р-р акрилонитрила (**I**) через несколько дней образуется обильный осадок флуоресцирующего полимера. Незачищенный Al не действует на **I** даже за 4 месяца. Предложены схемы р-ций с участием свободных радикалов под действием крамеровских электронов. В отсутствие **I**: $e + H_2O \rightarrow H^{\cdot} + (:OH)^-$; $H^{\cdot} + O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot}$; $HO_2^{\cdot} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH^{\cdot}$; $2OH^{\cdot} \rightarrow H_2O_2$ (эффект Русселла). В присутствии **I**: $OH^{\cdot} + CH_2CHCN \rightarrow HOCH_2CHCN^{\cdot}$; $OHCH_2CHCN^{\cdot} + CH_2CHCN \rightarrow OHCH_2CHCNCH_2CHCN^{\cdot}$ и т. д. А. Х.

42425. Диффузия хрома в твердых растворах на основе никеля. Грузин П. Л., Федоров Г. Б., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 2, 264—267

Методом снятия слоев изучена диффузия Cr^{51} в Ni (**I**) и в сплавы Ni-Cr (19,8%) (**II**), Ni-Cr (20,35%)-Ti (2,55%)-Al (0,82%) (**III**) и Ni-Cr (19,73%)-Ti (1,85%) (**IV**) в интервале т-р 875—1250°. Для всех сплавов зависимость коэфф. диффузии *D* от т-ры описывается ур-нием $D = D_0 \exp(-Q/RT)$, где D_0 ($см^2/сек$) и *Q* (*ккал/г-атом*) равны соответственно: **I** $4 \cdot 10^{-3}$, 48; **II** 10^{-1}, 58; **III** 2, 66; **IV** $4 \cdot 10^2$, 81. В ряду **I** — **II** — **III** *Q* изменяется подобно среднеквадратичной величине динамич. смещений атомов (РЖХим, 1955, 41074; РЖМет, 1956, 659) и, по мнению авторов, указывает на упрочнение связей атомов в решетке. Все прямые $\lg D = f(1/T)$ пересекаются в одной точке при $\sim 1180°$, откуда найдено $D_0 \approx 2 \cdot 10^{-10} \exp(Q/3000)$. Такая зависимость D_0 от *Q* справедлива для многих других твердых р-ров замещения, что, по мнению авторов, указывает на одинаковый механизм диффузии. Принимая, что в изученных сплавах *D* при т-ре плавления одинаковы, авторы вычислили, что т-ры плавления **II**, **III** и **IV** равны соответственно 1425, 1370 и 1330°, что близко к опытным данным и объясняет повышение *Q* с понижением т-ры плавления. А. Х.

42426. Энергии активации и коэффициенты диффузии кислорода и азота в ниобии и тантале. Анг (Activation energies and diffusion coefficients of oxygen and nitrogen in niobium and tantalum. Ang C. Y.), Acta metallurgica, 1953, **1**, № 2, 123—125 (англ.; рез. франц., нем.)

Путем измерения температурной зависимости внутреннего трения методом крутильного маятника с подвесом из исследуемого образца определены теплоты активации ΔH диффузии кислорода и азота в Nb и Ta. ΔH кислорода и азота в Nb, измеренные на низких частотах осцилляций, равны соответственно 27 600 и 38 600 *кал/моль*. При измерении диффузии в Ta использована новая методика с высокой частотой осцилляций (37 *кгц*). Для диффузии кислорода и азота ΔH составляет 27 300 и 39 800 *кал/моль*. С помощью ф-лы $D = (\pi/18)\, a^2 f$, связывающей коэфф. диффузии *D* с параметром решетки *a* и частотой осцилляций *f*, при которой внутреннее трение максимально, вычислены множители D_0 в выражении $D = D_0 \exp(-\Delta H/RT)$ и энтропии активации диффузии ΔS. Значения последних согласуются с теоретич. ур-нием $\Delta S = \beta(\Delta H/T_{пл})$, где $\beta \approx 0{,}4$, а $T_{пл}$ — т-ра плавления металла. Ш. К.

42427. Диффузия серебра в сплавы серебро-цинк и серебро-кадмий. Хиронэ, Кимура, Китагаки, Кунитоми, Сугита (Diffusion of silver in silver-zinc and silver-cadmium alloys. Hirone Tokutaro, Kimura Motoharu, Kitagaki Toshio, Kunitomi Nobuhiko, Sugita Yosimitsu), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 11, 967—970 (англ.)

Установлено, что коэфф. диффузии *D* Ag в сплавы Ag-Zn и Ag-Cd (~30 ат. % Zn или Cd) с гранецентрированной куб. решеткой описываются ур-ниями: $D = 0{,}09 \exp(-36\,000/RT)$ $см^2/сек$ и $D = 10{,}0 \exp \times (-46\,000/RT)$ $см^2/сек$. В обоих случаях *D* больше, а энергия активации *E* меньше, чем для самодиффузии Ag, в согласии с теорией Лазаруса. Однако существование различий в значениях *D* в обоих сплавах противоречит этой теории, поскольку и Zn и Cd имеют по 2 валентных электрона. Меньшее значение *E* для Ag-Zn приписано меньшей величине радиуса атома Zn и поэтому меньшему значению энергии отталкивания замкнутых оболочек. А. Х.

42428. Зависимость упругих постоянных кварца от давления до 1000 *ат*. Сюсс (Variation des constantes élastiques du quartz en fonction de la pression jusqu'a 1000 atm. Susse C.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 4, 348—349 (франц.)

Зависимость упругих постоянных кварца от давления (до 1000 *ат*), определенная динамич. методом, имеет вид: $dc_{66}/c_{66}\,dp = -6{,}8 \cdot 10^{-6}$, $dc_{44}/c_{44}\,dp = 4{,}9 \cdot 10^{-6}$, $dc_{14}/c_{14}\,dp = -9{,}0 \cdot 10^{-6}$ $см^2/кг$. В. К.

42429. Упругие постоянные германия в интервале от 1,7 до 80° К. Файн (Elastic constants of germa-

nium between 1.7° and 80° K. Fine M. E.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 7, 862—863 (англ.)

Упругие модули кристалла Ge c_{11}, c_{12} и c_{44} возрастают при охлаждении, достигая постоянных значений (13,10; 4,90; 6,877 *дн / см²*) при очень низких т-рах. В. К.

42430. **Вычисление четырех упругих постоянных некоторых кубических кристаллов. Раман, Кришнамурти** (Evaluation of the four elastic constants of some cubic crystals. Raman C. V., Krishnamurti D.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A42**, № 3, 111—130 (англ.)

42431. **Упругие свойства цирконата свинца. Марутакэ, Икэда** (Elastic properties of lead zirconate. Marutake Masakazu, Ikeda Takuro), J. Phys. Soc. Japan., 1955, **10**, № 6, 424—428 (англ.)

Измерены коэфф. упругости керамики $PbZrO_3$ и его твердых р-ров с $PbTiO_3$, $BaZrO_3$ и $SrZrO_3$. В антисегнетоэлектрич. состоянии упругие свойства $PbZrO_3$ близки к свойствам $BaTiO_3$. Для объяснения этого явления развита теория микро-пьезоэлектрического эффекта антипараллельно ориентированных диполей. Обнаружена новая фаза состава $(Pb_{0{,}85}, Sr_{0{,}15})ZrO_3$. В. К.

42432. **О зависимости упругих постоянных монокристаллов хлористого натрия и хлористого серебра от температуры. Степанов А. В., Эйдус И. М.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 5, 669—675

Измерены упругие постоянные монокристаллов NaCl и AgCl в интервале от комнатной т-ры до т-ры плавления. А. Х.

42433. **Тепловое расширение иодида калия. Сринивасан** (Thermal expansion of potassium iodide. Srinivasan R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A42**, № 5, 255—260 (англ.)

Интерференционным методом измерен термич. коэфф. линейного расширения $\bar{\alpha}$ двух синтетич. монокристаллов KJ различного происхождения в интервале от —143 до + 150°. Ниже 0° наблюдаются аномалии расширения: на кривой $\bar{\alpha} = f(t)$ имеются два максимума при —95 и —40° и два минимума при —60 и —25°. Положение и высота максимумов и минимумов слегка колеблются для различных образцов и серий измерений. Так как длина образцов монотонно изменяется с т-рой в интервале от —140 до 0°, то сделан вывод о гомоморфном переходе в KJ (Zwikker. Physical properties of solid materials. London, Pergamon Press, 1954, p. 173). Выше 0° все кривые сливаются в одну и $\bar{\alpha}$ линейно возрастает с т-рой. Высокотемпературная кривая не зависит от термич. обработки кристалла. Значения $\bar{\alpha}$ табулированы. А. Х.

42434. **Термические константы пирофиллита и их изменение при нагревании. Карт** (Thermal constants of pyrophyllite and their change on heating. Carte A. E.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 9, 326—328 (англ.)

Исследованы уд. теплопроводность λ, уд. теплоемкость c и температуропроводность k пирофиллита (I) до и после нагревания вплоть до 1200°. До нагревания I анизотропен. k при 10° и λ при 40° в направлении, перпендикулярном плоскости напластования, вдвое меньше, чем параллельно этой плоскости. При медленном (3° в мин.) нагревании и выдерживание в течение 3 час. при какой-либо т-ре k, λ, c и плотность уменьшаются, причем I становится термически изотропным при т-ре >1200°. λ монотонно уменьшается с ростом т-ры до 400°; при более высоких т-рах происходит резкий необратимый скачок. В. Ф.

42435. **Разработка вопросов люминесценции (Совещание в Минске). Жевандров Н. Д.**, Вести. АН СССР, 1955, № 12, 81—82

Сообщение о совещании по молекулярной люминесценции и люминесцентному анализу, состоявшемся 20—25 июня 1955 г. А. Х.

42436. **О спектральном распределении свечения при ИК-высвечивании фосфоров типа ZnS, активированных Pb. Асано** (On the spectral distribution of infrared-stimulated phosphorescence of Pb-activated ZnS-type phosphors. Asano Sumitada), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 10, 903—905 (англ.)

Спектральный максимум излучения при ИК-высвечивании фосфóра ZnS-Pb не смещается при введении 2—20 мол. % ZnSe, CdS или CdSe, хотя максимум обычной фосфоресценции, которая гасится ИК-лучами, при этом смещается в длинноволновую сторону. Яркость и продолжительность вспышки при ИК-высвечивании увеличиваются при введении этих добавок до нескольких мол. %, а при больших конц-иях уменьшаются. Для одного и того же фосфóра спектр излучения при ИК-высвечивании не зависит от промежутка между окончанием УФ-возбуждения и началом высвечивания. В фосфоре ZnS-(Pb, Mn) одновременно наблюдаются два максимума в излучении вспышки: один при 5900A, отвечающий Mn-центрам, второй при 4950A, отвечающий Pb-центрам. Предполагается, что центрами вспышки служат только те Pb-центры, вблизи которых нет атомов добавок, замещающих атомы основания. Остальные Pb-центры служат центрами фосфоресценции, тушащейся ИК-светом, а те из них, которые не связаны с уровнями локализации, быстро рекомбинируют с электронами по прекращении УФ-возбуждения. Конц-ия центров вспышки и фосфоресценции уменьшается при введении добавок. Б. Г.

42437. **Количественные измерения элементарного процесса возбуждения свечения люминофоров отдельными α-частицами. II. Брозер, Рёйбер** (Quantitative Messungen über den Elementarprozeß der Lichtanregung von Leuchtstoffen durch einzelne α-Teilchen. II. Broser Immanuel, Reuber Claus), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 7/8, 689—693 (нем.)

С помощью описанного ранее метода (часть I, Broser I., Kallmann H., Reuber C., Z. Naturforsch., 1950, **5a**, 79) исследовано затухание световых вспышек, вызываемых в кристаллофосфóрах α-частицами препарата RaC′. Вспышки в ZnS-Ag, ZnS / ZnSe-Ag и крупнозернистом ZnS-Cu затухают по гиперболич. закону, а в ZnO и растертом ZnS-Cu — по экспоненциальному. Оценив общее число электронов, возбуждаемых одной α-частицей ($N = 8 \cdot 10^5$), и объем, в котором содержатся эти электроны ($V = 62 \cdot 10^{-15}$ *см³*), авторы вычислили, что вероятности переходов β в фосфорах с гиперболич. законом затухания равны $\sim 2 \cdot 10^{-13}$ *сек⁻¹·см³*. Число мест захвата в растертых фосфóрах ZnS-Cu, вычисленное по значениям α и β, равно $\sim 10^{19}$ *см⁻³*. П. Ф.

42438. **Связь спектров поглощения тиазиновых красителей с состоянием их фиксации на кристаллической поверхности. Веденеева Н. Е.**, Докл. АН СССР, 1954, **98**, № 4, 585—588

На основе идеи о дублетной адсорбции (ДА) катионов метиленового голубого (I) объясняются изменения спектра поглощения при адсорбции I на глинистых минералах. Предполагается, что при ДА связь катионов I и родственных ему красителей с поверхностью осуществляется помимо одной из аминогрупп также и с помощью центрального атома N тиазиновой группировки. В состоянии ДА максимум полосы поглощения (ПП) I лежит ~ 580 *мμ*, тогда как в условиях только ионной связи он расположен ~ 670 *мμ*, т. е. в непосредственной близости к максимуму ПП мономера в водн. р-рах.

ДА I возможна лишь при достаточном структурном совершенстве грани (001) глинистых минералов. Такое условие соблюдается у кристалликов каолинита и отсутствует у высокодисперсных частиц типичных бейделлитов. Промежуточное положение занимает монтмориллонит. Дублетная фиксация на его кристалликах разрушается при добавлении к окрашенной суспензии ионов K^+, NH_4^+, Cs^+ и H_3O^+. Обменные катионы Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} с большей величиной отношения заряда к радиусу способствуют ДА. Н. В.

42439. Действие нейтронной бомбардировки на цинксульфидный фосфóр. Смит, Туркевич (Effect of neutron bombardment on a zinc sulfide phosphor. Smith Alan W., Turkevich John), Phys. Rev., 1954, 94, № 4, 857—865 (англ.)

Исследовано влияние облучения быстрыми нейтронами в реакторе (т-ра $<200°$) на следующие свойства фосфóра ZnS-Cu (0,006) NaCl (5), 1250°, 7 мин.: выход свечения η при УФ- и рентгеновском возбуждении, термолюминесценцию, разгорание и затухание свечения и диэлектрич. проницаемость ε. η экспоненциально падает с дозой нейтронов; показатель степени сильно зависит от вида возбуждения. В отличие от исходного образца, яркость свечения облученного образца возрастает с интенсивностью возбуждения нелинейно. Облучение изменяет число и положение пиков термовысвечивания (в интервале от —190 до +100°) и увеличивает их резкость; спектр излучения почти не изменяется. ε не изменяется при нейтронном облучении и резко возрастает при оптич. возбуждении облученного и необлученного образцов. Кривая изменения ε при нагревании подобна кривой термовысвечивания. По мнению авторов, нейтроны создают локальные группы смещенных атомов вокруг ионов Zn^{2+} или S^{2-}. Эти дефекты являются центрами тушения с большим поперечником захвата фотоэлектронов; они создают глубокие локальные уровни. А. Х.

42440. Электролюминесценция, возбуждаемая короткими импульсами напряжения. Матосси, Ньюделман (Electroluminescence excited by short field pulses. Matossi Frank, Nudelman Sol), Phys. Rev., 1955, 99, № 4, 1100—1103 (англ.)

Исследовано затухание свечения ряда электрофосфóров, возбужденных периодич. импульсами напряжения длительностью 40—2500 μсек. А. Х.

42441. О спектральных свойствах твердых растворов (активированных кристаллофосфоров). Клемент Ф. Д., Тр. Ин-та физ. и астроном. АН ЭстССР, 1955, № 1, 3—43

Критический обзор люминесцентных свойств кристаллофосфóров. Рассмотрены теория свечения, эксперим. данные, эмпирич. закономерности и методич. приложения спектроскопии твердых р-ров. Библ. 44 назв. А. Х.

42442. Оптические и электрические свойства GaAs, InP и GaP. Велькер (Optical and electrical properties of GaAs, InP and GaP. Welker H.), J. Electronics, 1955, 1, № 2, 181—185 (англ.)

Обзор подлежащих опубликованию работ. Библ. 4 назв. А. Х.

42443. Дополнительное поглощение смешанных кристаллов галоидного серебра с примесями. Совенье (Sur l'absorption additionnelle des cristaux mixtes d'halogénure d'argent et d'impuretés. Sauvenier H.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1955, 4 sér., 16, № 2, 64 (франц.)

Обзор работ Стасива (Stasiwo) по фотохимии кристаллов AgBr и AgCl с примесями Ag_2S и Ag_2Se. Библ. 16 назв. А. Х.

42444. Фосфóры на основе фторосиликата магния. Ранби, Хендерсон (Magnesium fluorosilicate phosphors. Ranby P. W., Henderson S. T.), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 11, 631—635 (англ.)

Фосфóр получают прокаливанием при 1100—1200° на воздухе смеси 1 MgO : $1SiO_2$: $2MgF_2$: 0,015 TiO_2. Так как часть Si и F улетучивается, то для идентификации фосфóра приведены линии дебаеграммы. Возбуждение λ 2537A дает свечение с $\lambda_{макс}$ ~5500A. Оно тушится примесями Fe, Co, Ni, Cu, Cr и V. Тушение не связано с изменением окраски кристалла. При введении Mn свечение сдвигается в красную область. Фосфóр стабилен в люминесцентных лампах. Спектральное распределение энергии излучения фосфóра, не содержащего Mn, близко к кривой Гаусса с вершиной при 17700 $см^{-1}$. Вершина состоит из двух максимумов. При введении Mn максимумы расходятся. Главный максимум излучения Mn лежит при 16400 $см^{-1}$. В отличие от других фосфóров, активированных Ti, Mn является соактиватором, свечение которого сенсибилизируется Ti. Это приписано малой конц-ии Ti. Расстояние между максимумами Ti и Mn равно 1300 $см^{-1}$, полосы сильно перекрываются и сенсибилизация малоэффективна, так как некоторые кванты излучения Ti имеют слишком малую энергию для возбуждения Mn. Для оптимальной сенсибилизации расстояние между максимумами должно составлять ~ 3000 $см^{-1}$, что отвечает галофосфату Ca-(Sb, Mn). Для фторосиликата Mg квантовый выход превращения излучения Ti в излучение Mn ≈71%; для галофосфата Ca-(Sb, Mn) он ≈110%. Б. Г.

42445. Оптические свойства иодида цезия. Родни (Optical properties of cesium iodide. Rodney William S.), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 11, 987—992 (англ.)

Измерены показатели преломления n монокристалла CsJ при ~ 15, ~ 24 и ~ 34° в области λ 0,296728—53,12 μ. Для каждой λ определены температурные коэфф. dn / dt, с помощью которых значения n приведены к 24° и усреднены. С ростом λ n сначала резко падает, почти не изменяется в области ~ 1,5 — 15 μ и снова резко падает. Зависимость n от λ хорошо описывается классич. дисперсионной ф-лой $n^2 - 1 = B\Sigma_j k_j \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_j^2)$, если в качестве постоянных используются измеренные значения λ в максимумах поглощения (0,023, 0,1466, 0,1810, 0,2120 и 161,0 μ). Экстраполяция дисперсионной ф-лы на $\lambda = \infty$ дает $n_\infty^2 = 6,40$ в согласии с опытной диэлектрич. проницаемостью при $\lambda = 30$ *см*, равной 6,42. Это указывает на отсутствие полос поглощения в области 160 μ — 30 *см*. В близкой УФ-, видимой и близкой ИК-областях дисперсия $\Delta n / \Delta\lambda$ для CsJ, CsBr и KBr одинакова. Изменение n с т-рой обусловлено изменением плотности CsJ, за исключением границ области пропускания. А. Х.

42446. Исследование фотопроводимости и фотоэффекта закиси меди в рентгеновых лучах. Кронгауз А. Н., Тр. Центр. н.-и. ин-та рентгенол. и радиологии, 1955, 9, 77—85

Исследована фотопроводимость $\sigma_ф$ естественного куприта в рентгеновских лучах (РЛ). В сильных электрич. полях наблюдается отрицательная $\sigma_ф$. $\sigma_ф$ пропорциональна интенсивности РЛ. Исследована возможность использования куприта для дозиметрии РЛ. А. Х.

42447. Люминесцирующие вещества. Части I—III. Уэхара (螢光體. I—III. 上原康夫), 東芝レビュー, Тосиба рэбю, 1954, 9, № 3, 255—267; № 5, 467—479; № 6, 569—580 (япон.; рез англ.)

I. Для интерпретации явлений люминесценции в конденсированной системе используются представления о поглощении и излучении света в газовой фазе. Явления внутренней конверсии света в тепло в многоатомной молекуле или кристалле интерпретируются с помощью

модели конфигурационных координат. В кристалле электронное возбуждение атома распространяется в виде волны возбуждения или экситона. В беспримесном кристалле локализация возбуждения на отдельном атоме или дефекте решетки ведет к фотолюминесценции. С этой точки зрения рассмотрено свечение солей редких земель, уранила, а также сульфидов или окислов 2-валентных элементов.

II. Рассмотрено применение модели конфигурационных координат к нефотопроводящим фосфóрам, применение зонной теории к проводящим фосфóрам и механизм переноса энергии в сенсибилизированных фосфóрах.

III. На основе модели конфигурационных координат и теории абс. скоростей хим. р-ции развита феноменологич. теория люминесценции нефотопроводящих фосфóров. Учитываются 3 состояния: нормальное, излучающее и метастабильное. Оптич. переходы разрешены между излучающим (но не метастабильным) и нормальным состояниями. Вводятся резонансные безизлучательные переходы между возбужденными состояниями. Теория количественно объясняет различные люминесцентные свойства. А. Х.

42448. **Сульфат кальция, активированный самарием, как термолюминесцирующая система. Риль, Кеппель** (Mit Samarium aktiviertes Calciumsulfat als thermolumineszierendes System. Riehl N., Keppel H.), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 23, 624—625 (нем.)

Исследованы люминесцентные свойства фосфóра $CaSO_4$-Sm (I). I возбуждается γ- и рентгеновскими лучами, а также УФ-лучами с $\lambda \leqslant 260$ *мμ*. Светосумма, запасенная при рентгенизации, высвечивается при облучении длинноволновыми УФ-лучами (∼ 366 *мμ*), а также видимым светом с $\lambda \leqslant 545$ *мμ*. По мнению авторов, свечение I представляет собой фосфоресценцию, для возбуждения и высвечивания которой необходимы кванты аномально высокой энергии. Главный максимум на кривой термовысвечивания лежит выше 100°. Возбуждение при т-ре жидкого воздуха дает еще один пик ниже 20°. При 20° термолюминесценция ничтожна. Возбуждение линией 253,7 *мμ* не создает столь большой светосуммы, как рентгенизация, что приписано либо высвечивающему действию этой линии, либо ее поверхностному поглощению. Следы Mn сильно изменяют свойства I. А. Х.

42449. **Фотоупругие свойства некоторых кубических кристаллов. Бхагавантам, Кришна Рао** (Photoelastic behaviour of some cubic crystals. Bhagavantam S., Krishna Rao K. V.), Current Sci., 1954, 23, № 8, 257—258 (англ.)

Приведены фотоупругие постоянные $(q_{11} - q_{12})$, $(q_{11} - q_{13})$, q_{44} для кристаллов $Sn(NO_3)_2$(—15,95; —11,27;—1,38), хромовых квасцов (— 5,70; —4,98; —1,14), таллиевых квасцов (—5,72; —4,65; + 0,81), калиево-аммониевых квасцов (—5,06; —4,51; —1,02) (все в единицах 10^{-13} CGS). В. К.

42450. **О снижении выхода свечения фосфóров при интенсивном возбуждении. Антонов-Романовский В. В., Винокуров Л. А.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 29, № 6, 830—833

Показано, что причины снижения выхода свечения фофóра ZnS-(Cu, Co) вне области «плато» такие же, как и у ZnS-Cu (РЖХим, 1955, 23171). При малых интенсивностях возбуждения это снижение вызывается возрастанием внешнего тушения, при больших — высвечивающим действием возбуждающего света и тем, что рекомбинация тепловых электронов приводит к излучению, а рекомбинация оптич. электронов или дырок — к безизлучательным переходам. Эти причины приводят к тому, что при интенсивном возбуждении световая сумма, определенная из кривой разгорания, меньше световой суммы, определенной из кривой затухания. А. Х.

42451. **Уровни локализации очень малой энергетической глубины в сульфиде цинка. Риль, Ортман** (Über Elektronen-Anlagerungsstellen sehr geringer energetischer Tiefe in Zinksulfid. Riehl N., Ortmann H.), Z. Naturforsch., 1955, 10a, № 11, 896—897 (нем.)

Обнаружен новый очень резкий пик термовысвечивания в области между —210 и —180° С у возбужденных около —210°С безактиваторных фосфóров ZnS и содержащих различные кол-ва O_2 фосфóров ZnS-Cu. Положение пика не зависит от вида возбуждения (366 или 435,8 *мμ*) и несколько изменяется для различных фосфóров. Сделан вывод, что весьма близко ко дну зоны проводимости расположены дискретные уровни прилипания. Указано, что высокая температурная чувствительность фосфóров в области 60—80° К (яркость возрастает в ∼10 раз при увеличении т-ры на 1°) позволяет регистрировать незначительные изменения т-ры. Высокая чувствительность к ИК-лучам в области низких т-р позволяет с большей точностью, чем до сих пор, наблюдать изображения в ИК-лучах. А. Х.

42452. **Магнитные свойства фосфóров на основе сульфидов цинка и кадмия. Ларак, Туркевич** (Magnetic properties of zinc sulfide and cadmium sulfide phosphors. Larach Simon, Turkevich John), Phys. Rev., 1955, 98, № 4, 1015—1019 (англ.)

Магнитная восприимчивость χ фосфóров на основе ZnS и CdS измерена методом Гюи в интервале от —196 до + 27°. Спектрально чистые нелюминесцирующие осажденные ZnS и CdS кристаллизовали при 800—1200° в смеси с плавнями (Cl^-, Al^{3+}) и активаторами (Ag^+) в атмосфере N_2, H_2S или воздуха и удаляли растворимый Cl^- промывкой. Получены следующие значения χ (10^6): ZnS, осажденный, куб., —0,36; кристаллич., куб., 800°, N_2, —0,262; кристаллич., гексагон., 1200°; N_2, —0,290; куб., воздух, —0,373; гексагон., H_2S, —0,387; ZnS-NaCl, куб., воздух, —0,402; ZnS-Ag (0,01 вес.%)-NaCl, воздух, —0,406; ZnS-Al (0,01 вес. %), куб. H_2S, —0,357; ZnS-Al (0,1 вес. %), H_2S, —0,409; CdS, осажденный, —0,268; 650°, N_2, —0,254; 900°, N_2, —0,158; CdS-Cl 900°, N_2, —0,253. Результаты интерпретируются в основном для ZnS; CdS обладает близкими свойствами. Все фосфóры диамагнитны. При кристаллизации ZnS в N_2 положение линий на рентгенограммах не изменяется, они становятся более резкими, а χ уменьшается; последнее приписано уменьшению поверхности, где электроны обладают бóльшими орбитальными радиусами и диамагнетизмом, чем в объеме. Возрастание χ при кристаллизации в H_2S или на воздухе приписано образованию дефектов по Шоттки в результате диффузии Zn к поверхности. Сильное увеличение диамагнетизма при введении Cl^- и Al^{3+} и независимость χ от т-ры опровергают гипотезу (РЖХим, 1955, 1744) об образовании в таких фосфóрах активаторных центров, содержащих одновалентный Zn^+. Увеличение χ приписано искажению решетки вблизи Cl^- или Al^{3+}. Из результатов измерения χ вычислено, что диаметр области искажения равен ∼ 100 A, т. е. близок к расстоянию 115 A между ионами Cl^- и расстоянию 83 A между ионами Ag^+ в оптимально активированном фосфóре. На этом основании сделан вывод, что центр свечения в фосфóрах ZnS-Ag-Cl состоит из иона Ag^+, расположенного в искаженной области решетки. А. Х.

42453. **Зависимость яркости электролюминесценции от напряжения. I. Фосфóры, погруженные в диэлектрик. Шверц, Мазенко, Михалик** (Voltage-dependence of electroluminescent brightness. I. Dielectric-imbedded phosphors. Schwertz F. A.,

Mazenko J. J., Michalik E. R.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 1133—1134 (англ.)

Зависимость яркости L от переменного напряжения V описывается ф-лой: $L = aV \exp(-b / V^{1/2})$. Приведены значения a и b для фосфоров Zn(Al)S-Cu, ZnS-Cu, ZnS(Se)-Cu, ZnS-(Cu, Mn) и ZnS-(Cu, Pb) для разных частот. А. Х.

42454. Исследование аккумуляционной способности и происхождение уровней локализации электронов в цинк-сульфидных фосфорах. Жукова Н. В., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 6, 1001—1004

Кривые термовысвечивания фосфора ZnS-Cu ($3 \cdot 10^{-6}$—10^{-3} *г/г*) имеют 3 пика при —120° (I), —50° (II) и + 20° (III). I пик приписан избыточному Zn. Он почти не зависит от содержания Cu. Интенсивность III пика возрастает с конц-ией Cu до 10^{-4} *г/г*, а затем падает почти до нуля при 10^{-3} *г/г*, что объясняется внедрением Cu в ZnS. II пик приписан соединению Cu с O_2. На заполнение локальных уровней электронами влияет не только т-ра, но и степень заполнения более мелких уровней. Увеличение т-ры при возбуждении фосфора уменьшает светосумму для данного уровня локализации. Затухание свечения отдельных полос уровней локализации на средних и далеких стадиях протекает по гиперболе. Л. Ш.

42455. Активация кристаллов CdS. Вильке (Die Aktivierung von CdS-Kristallen. Wilke Klaus-Thomas), Z. phys. Chem. (Leipzig), 1955, **205**, № 1/2, 73—77 (нем.)

Беспримесные пластинчатые кристаллы CdS (I) получали сублимацией порошка I в токе H_2S — H_2 при 1000°. Определены кол-ва активатора, введенные в I либо путем совместной сублимации I и Cu_2S, Ag_2S или As_2S_3 при 1000°, либо диффузией в I этих сульфидов. Максим. кол-ва активатора (в вес. %), введенного сублимацией или диффузией, соответственно равны: Cu $3 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-4}$; Ag $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-5}$; As $3 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-4}$. Микроскопич. наблюдения показывают, что при содержании Ag $> 2 \cdot 10^{-5}$ Ag_2S выделяется на поверхностях кристалла I в виде самостоятельной фазы. Аналогичное разделение на фазы наблюдается и для Cu_2S и As_2S_3. Если предположить, что Cu и Ag входят в междуузлия, то их кол-ва, введенные диффузией, подчиняются правилу Тиде — Риля, т. е. обратно пропорциональны атомным радиусам. As замещает S в решетке I и поэтому входит в решетку в больших кол-вах, чем Ag, несмотря на близкие радиусы. По мнению автора, только диффузия позволяет определить максим. «емкость» основания для данного активатора. А. Х.

42456. Структура центров окраски в дымчатом кварце. О'Брайен (The structure of the colour centres in smoky quartz. O'Brien Mary C. M.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A 231**, № 1186, 404—414 (англ.)

Предложена модель центров окраски в рентгенизованном кварце. Сверхтонкая структура спектра парамагнитного резонанса показывает, что каждый центр связан с атомом Al. Предполагается, что последний замещает атом Si в узле решетки и образует четыре ковалентные связи с ближайшими атомами O. Так как Al имеет только 3 валентных электрона, то один из электронов атома O оказывается неспаренным и обусловливает оптич. и парамагнитное поглощение центра окраски. Оси g-тензора и изменение g с направлением предсказываются с достоверностью, как оси квадрупольного взаимодействия. Величина и оси магнитной сверхтонкой структуры не могут быть предсказаны, но объясняются на основе модели. Уровни энергии, полученные теоретически из данных по парамагнитному резонансу, используются для интерпретации оптич. спектров поглощения. Обсуждаются эффекты, связанные с взаимодействием центров окраски, образованных электронами двух атомов O, между которыми находится атом Al, в частности эффект расщепления основного уровня. К. Т.

42457. Оптические исследования полупроводниковых свойств слоев As и Zn_3As_2. Харбеке, Лауц (Optische Untersuchungen über die Halbleitereigenschaften von As -und Zn_3As_2-Schichten. Harbeke Günter, Lautz Günter), Abhandl. Braunschweig. Wiss. Ges., 1955, **7**, 36—45 (нем.; рез. англ.)

Слои As и сплава Zn-As получали сублимацией в вакууме (10^{-7} *мм* рт. ст.). При медленных скоростях сублимации или т-рах испарителя <1000 — 1050° образуется аморфный As, при больших скоростях — ромбоэдрич. As. В случае Zn-As измерения проводили на участках, состоявших только из Zn_3As_2 (по данным рентгеноструктурного анализа). На основании результатов измерений пропускания и отражения вычислены показатели преломления n и поглощения k в области 0,5—2,7 μ. Принимая за длинноволновую границу поглощения точку кривой поглощения, в которой коэфф. поглощения $K = 1$ *мм*$^{-1}$ ($K = k\,4\pi/\lambda$), найдено, что граница поглощения As и Zn_3As_2 лежит соответственно при 1,16 и 2,44 μ, что отвечает ширине запрещенной зоны 1,07 и 0,51 *эв*. А. Х.

42458. Спектр поглощения избыточного серебра в низкотемпературной и высокотемпературной модификациях иодистого серебра. Коханенко П. Н., Григорук Л. В., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 5, 676—679

Пленки AgJ (I) с большим избытком Ag получали сублимацией в вакууме на кварц. В спектре низкотемпературной модификации I с решеткой типа вюрцита избыточные атомы (или ионы) Ag дают более или менее резкий максимум при 3340 А и резкий — при 4290 А. Эти максимумы исчезают при переходе в высокотемпературную модификацию I с куб. объемно-центрированной иодной решеткой. Т-ра перехода, судя по спектрам, у различных образцов лежит между 150 и 160°, т. е. на 5—15° выше, чем у чистого I (145,8°). При охлаждении максимумы восстанавливаются. Исчезновение максимумов приписано тому, что в полностью разупорядоченной Ag-решетке высокотемпературной модификации I избыточные атомы или ионы Ag не могут занимать какие-либо определенные регулярные места в кристалле. А. Х.

42459. Исследование происхождения уровней локализации электронов в цинксульфидных фосфорах. Жукова Н. В., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 5, 680—692

Исследовано влияние Cu и O_2, а также примесей Fe, Ni и Co на интенсивность пиков термовысвечивания ZnS- и ZnS-Cu-фосфоров. Фосфоры ZnS-Cu ($3 \cdot 10^{-6}$—10^{-3} *г/г*) получали прокалкой при 1100°, возбуждали λ 436—360 $m\mu$ и нагревали от — 190 до + 100°. Кривые имеют три основных пика I, II и III при — 120, — 60 и + 20°. Пик II состоит из трех полос, ограниченных т-рами от — 90 до — 60°, от — 60 до — 40° и от — 40 до 0°. Уровни локализации, обусловливающие эти полосы, связаны с присутствием в решетке ZnS соответственно O, соединения Cu с O и Cu. Пик III обусловлен Cu-центрами. Пик I и полоса свечения с $\lambda_{макс}$ 460 $m\mu$ обусловлены избыточным Zn. Исследование влияния примесей Co и Ni (10^{-7} — 10^{-5} *г/г*) и Fe (10^{-7}—10^{-4} *г/г*) на ZnS-Cu ($6 \cdot 10^{-5}$ *г/г*) показывает: Co гасит низкотемпературные пики сильнее, чем высокотемпературные, при конц-ии 10^{-6} *г/г* образует новый пик при 80°, а при конц-ии 10^{-5} *г/г* гасит пики I, II и III. Fe гасит высокотемпературные пики сильнее, чем низкотемпературные. Ni и особенно Fe в конц-иях 10^{-7} — 10^{-6} *г/г* резко усиливают пик при — 120°, не влияя на пики II и III. А. Х.

42460. Расщепление терма иона Pr^{3+} и симметрия кристаллического поля в тригональных монокристал-

лах солей Pr. Хельвеге, Хельвеге (Die Aufspaltung der Pr^{+++} Terme und die Symmetrie des Kristallfeldes in trigonalen Einkristallen von Preseodymsalzen. Hellwege A. M., Hellwege K. H.), Z. Physik, 1953, **135**, № 1, 92—100 (нем.)

При понижении т-ры от 58° К до 14° К разрешена двойная линия группы $^3H_4 \to {}^3P_2$. Из определенной таким образом полной структуры этой группы линий получается также расщепление терма $^3P_2$ в кристаллич. поле тригональной симметрии. Симметрия этого поля определена как C_{3v} (из интенсивности π-компонент). Приведены квантовые числа μ и $\bar{\nu}$, связанные с обоими независимыми элементами симметрии. Кристаллич. поле ближе к октаэдрич., чем к аксиальносимметрич. Указаны вероятные положения основных структурных единиц в элем. ячейке. Э. Г.

42461. Об окраске и других свойствах твердых растворов типа шпинели в системе $MgO \cdot Al_2O_3$ — $MgO \cdot Cr_2O_3$. Тило, Зауэр (Über die Farbe und andere Eigenschaften der Spinell-Mischkristalle des Systems $MgO \cdot Al_2O_3$ — MgO — Cr_2O_3. Thilo Erich, Sauer Rudolf), Chem. Erde, 1955, **17**, № 3, 165—175 (нем.)

Исследованы твердые р-ры типа шпинели в системе $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot MgO \cdot Cr_2O_3$. Установлено, что они при малом содержании Cr имеют красную окраску, ослабевающую при его увеличении, а начиная с 15 мол. % $MgO \cdot Cr_2O_3$ постепенно превращающуюся в зеленую (при комнатной т-ре и дневном свете). С повышением т-ры окраска сдвигается в сторону зеленого цвета, а с понижением — в сторону красного. Высказано предположение, что красный цвет объясняется «изолированными» ионами Cr^{3+}, а зеленый цвет — ионами Cr^{3+}, контактирующими друг с другом в решетке. Параметры решетки при составах 0—15 мол. % $MgO \cdot Cr_2O_3$ неизменны, а в интервале 15—100 мол. % $MgO \cdot Cr_2O_3$ увеличиваются линейно с увеличением содержания Cr. Плотность резко возрастает до 15 мол. % $MgO \cdot Cr_2O_3$ (более легкие ионы Al^{3+} замещаются более тяжелыми ионами Cr^{3+}), а далее изменяется менее заметно (за счет увеличения элементарной ячейки). В. С.

42462. Частичная поляризация флуоресценции органических монокристаллов. Гангули, Чоудхури (Der prozentuale Polarisationsanteil der Fluoreszenz organischer Einkristalle. Ganguly S. C., Choudhury N. K.), Z. Physik, 1953, **135**, № 3, 256—259 (нем.)

См. РЖФиз, 1954, 5398.

42463. Исследование трехвалентных окислов со структурой перовскита в качестве люминофоров. Тероль, Уорд (Preliminary studies of the perovskite-type ternary oxides as luminophors. Terol Salvador, Ward Roland), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 9, 524—528 (англ.)

Исследована возможность получения люминофоров на основе $LaAlO_3$ с активаторами Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Cr, V, Mn, Cu, Bi и Sb. Люминофоры готовили прокаливанием смеси окислов Al и La с активаторами при 1150° в течение 12 час. Образцы имеют структуру перовскита (a_0 = 3,79 А). При прокаливании в H_2 получаются бесцветные, при прокаливании на воздухе — окрашенные образцы (из-за присутствия в исходном La_2O_3 примесей Pr и Sm в кол-вах, не открывающихся спектральным анализом). Образцы, активированные Sm и Pr, имеют сильную катодолюминесценцию. Аналогичное свечение имеет и неактивированный $LaAlO_3$. Как основание для люминофоров $LaAlO_3$ ближе к La_2O_3, чем к Al_2O_3. Свечение наблюдается и при активации другими редкими землями (Ce, Nd, Eu, Gd). Переходные элементы (Cr, V, Mn, Cu, Bi и Sb) не влияют на свечение, за исключением V, дающего широкую полосу около 700 *мμ*. Это приписано наличию примесей Pr и Sm, которые препятствуют переходу поглощенной кристаллом энергии к элементу переходной группы. Окрашивание $LaAlO_3$ при прокаливании на воздухе и наличие свечения у неактивированных образцов из спектрально чистых окислов указывают на возможность использования этих явлений при очистке соединений La. Б. Г.

42464. Валентные состояния европия в фосфорах на основе окислов и сульфидов щелочно-земельных металлов. Джафф, Банкс (Oxidation states of europium in the alkaline earth oxide and sulfide phosphors. Jaffe P. M., Banks E.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 9, 518—523 (англ.)

Исследованы спектры излучения (СИ) и поглощения (СП) сульфидов и окислов щел.-зем. металлов, активированных Eu и прокаленных в N_2 или H_2. Для сульфидов всех металлов и для SrO, прокаленного в H_2, СИ и СП представляют собой полосы. Для CaO и BaO, прокаленных в H_2, СП представляют собой полосы. СИ CaO представляет собой полосу в синей части и полосу с линиями в красной, причем уд. вес красной полосы и линий повышается с ростом конц-ии Eu. СИ BaO состоит из линий в красной части спектра. CaO, SrO и BaO, прокаленные в N_2, имеют линейчатый СИ и слабое поглощение в полосе активатора. СИ MgO, прокаленного в H_2 или N_2, состоит из широких линий, а поглощение в полосе активатора отсутствует. Линейчатый СИ связывается с присутствием в фосфоре Eu^{3+}, а полосатый спектр — с Eu^{2+}. Устойчивым является 3-валентное состояние. Стабилизации EuO в решетке MgO (и BaO) не происходит из-за большой разницы в ионных радиусах Mg^{2+} и Eu^{2+}, и EuO снова переходит в Eu_2O_3. В случае CaO эта разница меньше и некоторая часть EuO стабилизуется. Наиболее благоприятен SrO, где радиусы Eu^{2+} и Sr^{2+} почти одинаковы и стабилизуются большие кол-ва EuO. Б. Г.

42465. О флуоресценции органических соединений при возбуждении рентгеновскими лучами. Нёйнхёффер, Розаль (Über die Fluoreszenz organischer Verbindungen bei der Anregung durch Röntgenstrahlen. Neunhoeffer Otto, Rosahl Dietrich), Z. Elektrochem., 1953, **57**, № 2, 81—87 (нем.)

См. РЖФиз, 1954, 4378.

42466. Измерения на p — n-переходах в сульфиде свинца. Мосс (Measurements on p — n junctions in lead sulphide. Moss T. S.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 10, 697—700 (англ.)

Исследованы выпрямляющие характеристики и распределение потенциала перпендикулярно естественным p — n-переходам монокристаллов галенита. Из полученных данных вычислено, что собственное сопротивление этих кристаллов равно 3,1 *ом·см*, конц-ия собственных носителей тока $2{,}7 \cdot 10^{15}$ электронов или дырок в 1 *см*^{3} и ширина запрещенной зоны 0,40 *эв* в хорошем согласии с величиной оптич. энергии активации (РЖХим, 1955, 23174). Ч. М.

42467. Диэлектрические аномалии кристаллогидратов, испытывающих и не испытывающих структурных превращений. Хельвеге, Йонсен (Dielektrische Anomalie wasserhaltiger Kristalle mit und ohne Strukturumwandlung. Hellwege K. H., Johnsen U.), Z. Phys., 1954, **139**, № 4, 484—488 (нем.)

Исследована температурная зависимость (в интервале 14—250°K) диэлектрич. проницаемости ε порошкообразного $Pr(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (I) и монокристаллов $M(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (где M автор обозначает символом Di) (II) и $Pr_2Zn_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ (III) на частоте 380 *кгц*. ε I монотонно уменьшается при понижении т-ры, при 76°K наблюдается максимум («горб»), за которым следует крутое падение ε. В случае II $\varepsilon_\perp$ в направлении, нор-

мальном к гексагональной оси, изменяется так же, как для I («горб» при 76° K и затем крутое падение). $\varepsilon_{\parallel}$ в направлении гексагональной оси линейно убывает с падением т-ры во всей области аномального поведения ε для I и $\varepsilon_{\perp}$ для II. Сделан вывод, что аномальный ход ε наблюдается в той же температурной области, в которой происходят структурные превращения, обнаруженные оптич. измерениями (Hellwege A. M., Hellwege K. H., Z. Phys., 1950, **127**, 334; Hellwege K. H., Kahle H. G., Z. Phys., 1951, **129**, 85). Согласно оптич. данным III не испытывает структурных превращений в исследованной области т-р. ε в направлении оси 3-го порядка обнаруживает петлю гистерезиса в области 210—250° K и далее линейно убывает с падением т-ры. Ч. М.

42468. Электропроводность интерметаллических соединений Ca_2Si, Ca_2Sn, Ca_2Pb и ZnSb. Буш, Жюно, Кац, Винклер (Conductibilité électrique des combinaisons intermétalliques Ca_2Si, Ca_2Sn, Ca_2Pb, ZnSb. Busch G., Junod P., Katz U., Winkler U.), Helv. phys. acta, 1954, **27**, № 3, 193—195 (франц.)

Образцы получали сплавлением элементов в графитовых тиглях в атмосфере Ar с давл. 2—5 *ат*. Ca_2Si (I) и Ca_2Sn (II) кристаллизуются в тетрагональной системе с параметрами: I *a* 9,43, *c* 10,19 A; II *a* 12,15, *c* 11,93 A. Расшифровка порошкограмм затруднена хим. неустойчивостью всех в-в, а в случае Ca_2Pb (III), кроме того, образованием смешанных кристаллов с Ca. ZnSb (IV) изоморфен с CdSb (Lautz G., Z. Naturforsch., 1952, **7a**, 603). Все в-ва обладают полупроводниковыми свойствами. Из кривых зависимости проводимости от т-ры найдены энергии активации (в *эв*): I 1,9; II 0,9; III 0,46; IV 0,56. А. Х.

42469. Диэлектрическая проницаемость двухфазных смесей. Пирс (The permittivity of two phase mixtures. Pearce C. A. R.), Brit J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 10, 358—361 (англ.)

Известные эксперим. данные по диэлектрич. проницаемостям ε порошков твердых диэлектриков в жидкостях, газах и вакууме сравниваются с предложенными различными авторами теоретич. ф-лами. Показано, что наилучшее согласие дает ф-ла Бруггемана (Bruggeman D. A. G., Ann. Phys. (Leipzig), 1935, **24**, 636), тогда как другие ф-лы пригодны лишь в ограниченном интервале ε. Предложена эмпирич. ф-ла, охватывающая имеющиеся эксперим. данные. А. Х.

42470. Электропроводность спеченных смесей MgO-Cr_2O_3. Белянский, Дерень (Przewodnictwo elektryczne spiekow MgO i Cr_2O_3. Bielański A., Dereń J.), Roczn. chem., 1955, **29**, № 4, 1145—1147 (польск.; рез. англ.)

Электропроводность σ смесей MgO-Cr_2O_3 различного состава измерена в интервале т-р 100—800°. Некоторые образцы предварительно спекались при т-рах 800—1300°. Для неспеченных образцов кривые $\lg\sigma = f(1/T)$, полученные при нагревании, лежат ниже соответствующих кривых, полученных при охлаждении. На кривых σ — состав для спеченных и неспеченных образцов имеются максимумы и минимумы σ: образец, спеченный при 1100°, имеет максимум при $3MgO \cdot Cr_2O_3$, минимум при $MgO \cdot 2Cr_2O_3$; образец, спеченный при 1200—1300°, — максимум при $MgO \cdot Cr_2O_3$, минимум при $MgO \cdot 2Cr_2O_3$. А. Х.

42471. Критические поля некоторых сверхпроводников. Максуэлл, Лютс (Threshold field properties of some superconductors. Maxwell E., Lutes O. S.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 2, 333—338 (англ.)

Магнитным нулевым методом измерены температурные зависимости критич. поля $H_{кр}$ для Sn^{112}, Sn^{118}, Sn^{124} природного Tl, Tl^{203}, Tl^{205}, природного In и природной Hg. У Hg зависимость $H_{кр}$ от т-ры параболическая. В остальных металлах эта зависимость отклоняется от параболической по мере приближения т-ры к T_0 — критич. т-ре в отсутствие поля. Результаты обсуждаются на основе двух вариантов двухжидкостной модели сверхпроводимости — теории Гортера и Казимира и теории Коппе. Ни та, ни другая теория не охватывают всех эксперим. данных. Сообщается об обнаружении изотопич. эффекта у Tl. Ш. К.

42472. Электропроводность окиси алюминия и окиси цинка при высоких температурах. Орешкин П. Т., Ж. техн. физики, 1955, 25, № 14, 2447—2450

Проводимость Al_2O_3 при 1300° значительно выше, чем у ZnO. Al_2O_3 при высоких т-рах обладает выпрямляющими свойствами. А. Х.

42473. Влияние адсорбции дипольных молекул окиси бария на фотоэлектронную эмиссию сурьмяно-цезиевого катода. Гаврилюк В. М., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 14, 2469—2476

Установлено, что увеличение конц-ии *n* дипольных молекул BaO, адсорбированных на поверхности Sb-Cs-фотокатода, уменьшает работу выхода φ электронов из этого катода. Миним. φ ($\Delta\varphi \approx 0,1$ *эв*) достигается при $n = 2 \cdot 10^{14}$ $см^{-2}$. При дальнейшем росте *n* φ снова возрастает и при $n = 1,5 \cdot 10^{15}$ $см^2$ становится равной φ исходного Sb-Cs-катода. Небольшая величина снижения φ приписана тому, что внешняя φ слоя Sb-Cs заранее сильно снижена адсорбционным слоем атомов Cs так, что скачок потенциала между уровнем вакуума и дном зоны проводимости не превышает $0,2 \pm 0,1$ *эв*. А. Х.

42474. Электрические свойства сульфидов хрома. Факидов И. Г., Гражданкина Н. П., Тр. Ин-та физики металлов (Уральский филиал АН СССР), 1954, вып. 15, 65—69

Сульфиды Cr, содержащие 50—59 ат. % S, получали сплавлением Cr и S при 800° в эвакуированных кварцевых ампулах или вакуумным обжигом при 900—1100° смеси порошков Cr и S, спрессованных при давл. 25000 $кГ/см^2$. Зависимость проводимости σ от т-ры исследована в интервале 1,8—400°. Максимум σ достигается для ферромагнитного сульфида Cr (54 ат. % S). На основании измерений сделан вывод, что сульфиды Cr с 50—57 ат. % S являются полупроводниками с примесными уровнями в зоне проводимости. Ширина запрещенной зоны мала, и поэтому эффект Холла отсутствует. Сплавы, содержащие >57 ат.% S, являются изоляторами при очень низких т-рах. А. Х.

42475. Действие кислорода на пленки PbS. Минден (Effects of oxygen on PbS films. Minden Henry T.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1948—1955 (англ.)

Исследовано влияние O_2 на проводимость σ сублимированных в вакууме пленок PbS, толщиной 0,5 — 0,7 μ. После обезгаживания эти пленки являются примесными полупроводниками *n*-типа. O_2 при т-рах < 200° вызывает быстрое и обратимое падение σ на 1—3 порядка. σ уменьшается с ростом p_{O_2} и проходит через минимум при $\sim 10^{-2}$ *мм* рт. ст. Вблизи минимума знак термо-э. д. с. изменяется с минуса на плюс. Эти явления не сопровождаются измеримой сорбцией O_2 (< 10^{-3} моля O_2 на 1 моль PbS). При т-рах > 200° O_2 вызывает моментальное падение σ и сильное уменьшение термо-э.д.с. Пленка постепенно поглощает весь O_2 и выделяет SO_2. После окончания этой р-ции σ и термо-э.д.с. восстанавливаются до исходного значения. При повторном впуске O_2 все явления повторяются. Результаты объясняются сложной структурой пленки. Нижний зеркальный слой толщиной $\sim 0,1$ μ обусловливает всю измеряемую σ пленки. Он хемисорбирует O_2, но не реагирует

с ним. Адсорбированный O_2 создает поверхностные акцепторные уровни на микрокристаллах *n*-типа и барьер положительного объемного заряда, уменьшающий σ пленки. При больших кол-вах O_2 вся поверхность микрокристаллов становится *p*-проводящей и σ снова возрастает. Проводящий нижний слой покрыт матовым непроводящим слоем, который при т-рах $> 200°$ реагирует с O_2 по схеме: $6O_2 + 4PbS \rightarrow PbSO_3 + 3PbO + 3SO_2$. Вызванное этой р-цией падение p_{O_2} приводит к десорбции O_2 из проводящего слоя и восстановлению исходной σ *n*-типа. А. Х.

42476. **Электрические и упругоактивные виды релаксации.** Хавен, Сантен (Electrically and elastically active relaxation modes. Haven Y., Santen J. H. van), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 6, 1146—1147 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 7326.

42477. **Вторичная электронная эмиссия монокристаллов щелочно-галоидных соединений.** Шульман А. Р., Дементьев Б. П., Ж. техн. физики, 1955, 25, № 13, 2256—2263

Исследована зависимость коэфф. вторичной электронной эмиссии σ от энергии первичных электронов V_p для монокристаллов NaCl, KBr и KJ при 20—240°. Эта зависимость имеет иной вид, чем для металлов. Большинство вторичных электронов обладает примерно равными энергиями в отличие от металлов, у которых разброс в 6—8 раз больше. Ч. М.

42478. **Некоторые особенности вентильного фотоэффекта закиси меди у длинноволнового края поглощения решетки** (λ = 6300 А). Андриевский А. И., Билый М. Н., Рвачев А. Л., Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1955, 1, № 1, 5—9

На кривой спектрального распределения чувствительности Cu_2O-фотоэлементов обнаружен новый максимум при 655 *мμ* наряду с известными максимумами при 630 и 760—840 *мμ*. Новый максимум наблюдается у всех образцов Cu_2O независимо от технологии их изготовления и природы примесей (Cd, Bi, Mg). Этот максимум нерезок, размыт и усиливается с толщиной слоя Cu_2O. Спектр поглощения слоя Cu_2O, в согласии с данными Е. Ф. Гросса и Н. А. Карраева (Докл. АН СССР, 1952, 84, № 3,471), состоит из трех ступенек, каждая из которых представляет собой понижающийся в сторону длинных волн участок кривой поглощения. Начало 1-й ступеньки (604 *мμ*) совпадает с началом резкого возрастания чувствительности, что приписано увеличению числа квантов, достигающих тылового электрода, с ростом λ. Максимум чувствительности при 630 *мμ* совпадает с началом 2-й ступеньки (629 *мμ*), которая простирается до 637 *мμ*. Максимум при 655 *мμ* лежит в области 3-й ступеньки (начало при 637 *мμ*). Природа его неясна. Ч. М.

42479. **Проницаемость твердой смеси.** Браун (Solid mixture permittivities. Brown William Fuller, Jr), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 8, 1514—1517 (англ.)

Дана строгая формулировка задачи о вычислении диэлектрич. проницаемости ε макроскопически однородной твердой смеси частиц материалов *A* и *B* с диэлектрич. проницаемостями ε_A и ε_B и объемным отношением $p:(1-p)$. Решение находится в виде ряда $\varepsilon/\varepsilon' = 1 + -{}^1/_3 p(1-p)(\delta'/\varepsilon')^2 + \ldots$, где $\varepsilon' = p\varepsilon_A + (1-p)\varepsilon_B$, $\delta' = \varepsilon_A - \varepsilon_B$. А. Х.

42480. **Связь между магнитной структурой и электропроводностью NiO и сходных соединений.** Хейкс (Relation of magnetic structure to electrical conductivity in NiO and related compounds. Heikes R.R.), Phys. Rev., 1955, 99, № 4, 1232—1234 (англ.)

Рассмотрены бинарные ионные соединения переходных металлов с элементами V и VI групп. Магнитные свойства этих в-в (ферро- или антиферромагнетизм) обусловлены косвенным обменным взаимодействием металлич. ионов с участием анионов. Этим же механизмом (переходами электронов с анионов на соседние катионы) объяснена электропроводность. На основе качеств. соображений показано, что электропроводность в-в (с числом *d*-электронов на атом <5), являющихся ферромагнетиками, должна быть значительной и иметь металлич. характер, а в-ва, которые в основном состоянии являются антиферромагнетиками (NiO, FeO, MnO и др.), должны быть изоляторами с отрицательным температурным коэфф. сопротивления. Эксперим. данные подтверждают эти выводы. Ш. К.

42481. **Дрейфовая подвижность электронов проводимости в KCl.** Кавамура, Онуки (Drift mobility of conduction electron in KCl. Kawamura Hazimu, Onuki Masami), J. Phys. Soc. Japan, 1955, 10, № 2, 162—163 (англ.)

Дрейфовая подвижность электронов проводимости в кристалле KCl (электроны создавались электронной бомбардировкой) равна $3 \pm 1{,}5$ *см² в⁻¹ сек⁻¹*. Расхождение с теоретич. значением (5 *см² в⁻¹ сек⁻¹*) приписано неприменимости приближения сильной связи к кристаллу KCl. М. Д.

42482. **Влияние посторонних примесей на пьезоэффект кристалла дигидрофосфата аммония.** Алемайкин Ф. М., Доповіді та повідомлення Львівськ. ун-та, 1955, вип. 5, часть 2, 73—76

Измерен пьезоэлектрич. модуль d_{36} кристалла $(NH_4)\cdot H_2PO_4$, выращенного из водн. р-ров фосфата аммония в присутствии надсернокислого, молибденовокислого и хромовокислого аммония. В. К.

42483. **Электрические свойства интерметаллических соединений Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Sn и Mg_2Pb.** Винклер (Die elektrischen Eigenschaften der intermetallischen Verbindungen Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Sn und Mg_2Pb. Winkler Ulrich), Helv. phys. acta, 1955, 28, № 7, 633—666 (нем.)

Все в-ва получали сплавлением исходных компонентов в прокаленных электрографитовых тиглях в атмосфере Ar (99,9%), не содержащего O_2. С поверхности компонентов удаляли окисные пленки. Во избежание улетучивания Mg время сплавления составляло 30—70 сек. Готовые в-ва очищали зонной плавкой и упорядочивали отжигом при 400—550° в течение 3—5 дней. Описаны структура, хим. и механич. свойства в-в. Измерения электропроводности, постоянной Холла и термо-э. д. с. в интервале 100—1100° K показывают, что эти соединения являются типичными собственными полупроводниками (ПП) со следующими значениями энергии активации (*эв*), подвижности электронов и дырок при 20° C (*см² в⁻¹ сек⁻¹*) и конц-ии носителей при 20° C (*см⁻³* соответственно): Mg_2Si 0,77—$6\cdot10^{-4}\,T$, 370, 65, 10^{14}; Mg_2Ge 0,74—$8\cdot10^{-4}\,T$, 530, 106, $2\cdot10^{14}$; Mg_2Sn 0,36—$3\cdot10^{-4}\,T$, 210, 150, $3\cdot10^{17}$. Mg_2Pb, также обладающий структурой антифлюорита, не обладает ПП-свойствами, что приписано сильному вырождению собственной проводимости. Приведена таблица свойств известных неорганич. и органич. ПП. Классифицированы интерметаллич. соединения. А. Х.

42484. **Поверхностная ионизация кальция, стронция и магния на окисленном вольфраме.** Сженов Ю. К., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 29, № 6, 901—902

Установлено, что температурный ход поверхностной ионизации Ca на W удовлетворяет ур-нию Саха—Ленгмюра. При непрерывном возобновлении разрушающегося слоя окиси W наблюдается увеличение ионного тока вследствие уменьшения адсорбции Ca, Mg и Sr на поверхности W. А. Х.

42485. Температурный ход спонтанной поляризации в кристаллах KH_2PO_4 и KD_2PO_4. Пирени (Spontaneous polarisation of KH_2PO_4 and KD_2PO_4 crystals versus temperature. Pirenne Jean), Physica, 1955, **21**, № 3, 219—222 (англ.)

Развита квантово-механич. теория сегнетоэлектричества в кристаллах KH_2PO_4 и KD_2PO_4, объясняющая аномально большой изотопич. эффект. В. К.

42486. Фотоэффект сурьмяно-цезиевых катодов, сенсибилизированных кислородом. Дятловицкая Б. И., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 13, 2264—2276

Эксперим. результаты по сенсибилизации объясняются образованием поверхностного слоя молекул с большим дипольным моментом, что уменьшает работу выхода. А. Х.

42487. Поверхностные состояния германия. Лиз, Уолтон (Surface states on germanium. Lees J., Walton S), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 12, 1152—1153 (англ.)

Исследованы вольтамперные характеристики контакта W с *p*- и *n*-Ge. Результаты согласуются с теорией поверхностных состояний Бардина и показывают, что на поверхности Ge имеются дополнительные энергетич. уровни, заполненные электронами до высоты ε_0 над поверхностной валентной зоной. Найдено, что для Ge $\varepsilon_0 \approx \approx 0,27$ *эв*. А. Х.

42488. Взаимодействие между электронами зоны проводимости и электронами валентной зоны. I. Упрощенная модель «электронного полярона». Тоёдзава (傳導帶電子と充滿帶電子の相互作用について. I. 簡單化したモデル による «Electronic Polaron» の理論 · 豊澤 豊), 物性論研究, Буссэйрон кенкю, 1953, № 64, 93—107 (япон.)

42489. Электрическое взаимодействие дислокации и растворенного атома. Котрелл, Хантер, Набарро (Electrical interaction of a dislocation and a solute atom. Cottrell A. H., Hunter S. C., Nabarro F. R. N.), Philos. Mag., 195., **44**, № 357, 1064—1067 (англ.)

Теоретически рассмотрены взаимоотношения между упрочняющим влиянием на свойства меди растворенных элементов (Zn, Ga, Ge, As), эффективным зарядом элементов и линейными дислокациями, в поле которых изменяется основное состояние электронов проводимости и энергия Ферми; постоянство последней достигается смещением зарядов в результате перераспределения электронов и возникновения электрич. диполей на дислокациях. Энергия электрич. взаимодействия, составляющая $^1/_3$ —$^1/_6$ упругой энергии, возрастает от 0,062 до 0,130 *эв* при повышении валентности растворенного элемента; возрастает при этом и упрочняющее действие, что авторы объясняют местным расширением кристаллич. решетки, вызванным локализацией дополнительного кол-ва электронов около атомов с высокой валентностью. Н. Р.

42490. Диэлектрическая анизотропия в кристаллических длинноцепочечных спиртах. Хеймон, Микинс (Dielectric anisotropy in crystalline long-chain alcohols. Hamon B. V., Meakins R. J.), Austral. J. Chem., 1953, **6**, № 1, 27—32 (англ.)

Диски, спрессованные из порошка кристаллич. длинноцепочечных первичных и вторичных *н*-спиртов, обнаруживают анизотропию диэлектрич. потерь в радиальном и поперечном направлениях, связанную с ориентировкой пластинчатых кристаллов спирта параллельно поверхностям диска. В. К.

42491. Электронный эффект Холла в алмазе. Редфилд (Electronic Hall effect in diamond. Redfield Alfred G.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 3, 526—537 (англ.)

См. РЖФиз, 1955, 24895.

42492. Химические явления, обусловленные ионизацией примесей в полупроводниках. Рейсс (Chemical effects due to the ionization of impurities in semiconductors. Reiss Howard), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 7, 1209—1217 (англ.)

Явление ионизации донорных и акцепторных примесей в полупроводнике рассматривается как хим. процесс диссоциации, аналогичный процессу диссоциации какой-либо соли в р-ре. Предполагается, что конц-ия примесей настолько мала, что, во-первых, распределение электронов в зоне проводимости или дырок в заполненной зоне подчиняется классич. статистике; во-вторых, парц. давление атомов доноров или акцепторов подчиняется закону Генри. Разработана теория этого «слабого электролита». Установлена связь между параметрами, характеризующими зонную модель полупроводника, с параметрами, характеризующими электролит. О. С.

42493. Свойства коллоидных сегнетоэлектриков. III. Титанат бария $BaTiO_3$. Анликер, Бруггер, Кенциг (Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelektrika III, Bariumtitanat $BaTiO_3$. Anliker M., Brugger H. R., Känzig W.), Helv. phys. acta, 1954, **27**, № 2, 99—124 (нем.)

Свойства очень маленьких кристаллов $BaTiO_3$ изучены методами рентгеновской и электронной диффракции, электронной микроскопии и диэлектрич. измерений. Аномалии в поведении таких кристаллов объясняются различиями в структуре поверхности и объема кристалликов. Часть II. см. РЖХим, 1955, 36789. В. К.

42494. Подвижность электронов в AgCl и AgBr. Альман, Россель (Mobilité électronique dans AgCl et AgBr. Allemand Ch., Rossel J.), Helv. phys. acta, 1954, **27**, № 3, 212—216 (франц.)

Измерена подвижность электронов *u*, создаваемых β-лучами RaE (1,17 *Мэв*) в хорошо отожженных монокристаллах AgBr (I) и AgCl (II). При 77° К $u = 240 \pm \pm 20$ *см*^{2} *в*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ для I и $u = \sim 72 \pm 8$ *см*^{2}*в*$^{-1}$*сек*$^{-1}$ для II. Конц-ия центров захвата в I и II равна соответственно $\sim 3 \cdot 10^{13}$ и $1,5 \cdot 10^{14}$ *см*$^{-3}$, конц-ия ионизованных примесных атомов $\sim 5 \cdot 10^{17}$ и $1,7 \cdot 10^{18}$ *см*$^{-3}$. А. Х.

42495. Фотоэлектрическая работа выхода боридов лантана, празеодима и неодима. Деккер, Стеббинс (Photoelectric work functions of the borides of lanthanum, praseodymium and neodymium. Decker Richard W., Stebbins Dean W.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 8, 1004—1006 (англ.)

Методом Дю-Бриджа (Du Bridge L. A., Phys. Rev., 1932, **39**, 108) по данным измерения фотоэмиссии определены фотоэлектрич. работы выхода LaB_6, PrB_6 и NdB_6, равные соответственно $2,74 \pm 0,05$; $3,12 \pm 0,08$ и $4,57 \pm 0,06$ *эв*. А. Х.

42496. Распространение общей теории Фрёлиха статической диэлектрической постоянной на диэлектрически анизотропные материалы. Поулс (Extension of Fröhlich's general theory of the static dielectric constant to dielectrically anisotropic materials. Powles J. G.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 3, 377—382 (англ.)

Обсуждается возможность обобщения теории Фрёлиха на случай анизотропных материалов. Даже в простом случае свободного вращения диполей в одной плоскости расчет не удается довести до конца. Вычисление главных осей эллипсоида диэлектрич. проницаемости требует учета дипольного взаимодействия, особенностей кристаллич. структуры, анизотропии поляризуемости отдельных молекул, ионных групп и должно быть проведено для каждого кристалла в отдельности с учетом указанных факторов. Д. М.

42497. Циклотронный резонанс электронов и дырок в кристаллах кремния и германия. Дресселхаус,

Кип, Киттел (Cyclotron resonance of electrons and holes in silicon and germanium crystals. Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 368—384 (англ.)

Измерен циклотронный резонанс в монокристаллах Si и Ge при $\sim 4°$ K. Изучен эффект анизотропии. Электронная энергетич. поверхность (ЭП) вблизи края зоны Ge это эллипсоид, ориентированный вдоль оси [111] с продольной эффективной массой $m_l = (1{,}58 \pm 0{,}4)\,m$, где m — масса свободного электрона, и поперечной массой $m_t = (0{,}082 \pm 0{,}001)\,m$. Электронная ЭП в Si — эллипсоид, ориентированный вдоль оси [100] с $m_l = (0{,}97 \pm 0{,}02)\,m$ и $m_t = (0{,}19 \pm 0{,}01)\,m$. ЭП для дырок в Ge и Si имеет вид: $E(k) = Ak^2 \pm [B^2k^4 + C^2 \times (k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)]^{1/2}$. Для Ge найдено $A = -(13{,}0 \pm 0{,}2)\,\hbar^2/2m$, $|B| = (8{,}9 \pm 0{,}1)\,\hbar^2/2m$, $|C| = (10{,}3 \pm 0{,}2)\,\hbar^2/2m$. Для Si $A = -(4{,}1 \pm 0{,}2)\,\hbar^2/2m$, $|B| = (1{,}6 \pm 0{,}2)\,\hbar^2/2m$, $|C| = (3{,}3 \pm 0{,}5)\,\hbar^2/2m$. М. Д.

42498. **О термоионной эмиссии силикатных и алюмосиликатных ионообменников.** **Панченков Г. М., Акишин П. А., Васильев Н. Н.**, Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 8, 3—15; Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 4, 571—574

В качестве эмиттера ионов для масс-спектрометрич. анализа в-в в твердой фазе использован алюмосиликат—ионообменник состава $Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ (n = 1—8), полученный по методу Г. М. Панченкова и К. В. Топчиевой (Вестн. Моск. ун-та, 1946, № 2, 39), активированный р-ром HCl, прокаленный и насыщ. р-ром исследуемой соли. Для алюмосиликатов, насыщ. ионом $(Li^+)^7$, максимум эмиссии иона Li^+, наблюдаемый при $n = 4$, совпадает с максимумом каталитич. активности в различных р-циях. Прогрев этих алюмосиликатов в течение 50 час. при т-рах 300—1000° вызывает симбатное изменение эмиссионных свойств и каталитич. активности. Обнаружена связь между т-рой начала термоионной эмиссии и потенциалом ионизации элемента. С помощью разработанного эмиттера исследован изотопный состав элементов 1-й и 2-й групп и исследована эмиссия ионов элементов IV периода периодич. системы. Эмиссионными свойствами обладают также глины, силикагели, силикаты Mg и другие термостойкие ионообменники. Примеси некоторых в-в сильно влияют на эмиссию. Ч. М.

42499 **Фотовольтаический эффект в кристаллах сульфида кадмия.** **Наджаков, Андрейчин** (Effet photo-voltaique dans la sulfure de cadmium cristalline. Nadjakov G., Andreitchine R.), Докл. Болгар. АН, 1954, **7**, № 2, 13—16 (франц.; рез. русс.)

Описан фотоэлемент, состоящий из кристалла CdS, с прижатыми к его концам электродами из металлов с различными работами выхода (напр., Zn и Cu). Направление фото-э. д. с. совпадает с направлением контактной разности потенциалов между электродами. Фото-э. д. с. растет с увеличением разности работ выхода материалов электродов, с увеличением интенсивности падающего света и с уменьшением его длины волны. Темновой ток составляет величину 10^{-9} —10^{-10} *а*; фотоэлемент практически безинерционен. Ф. П.

42500. **Исследование магнетизма двумерного электронного газа.** **Пако, Маршан** (Étude du magnétisme d'un gaz d'électrons á deux dimensions. Pacault Adolphe, Marchand André), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 5, 489—491 (франц.)

Рассчитана диамагнитная восприимчивость χ электронного газа в плоской (двумерной) изотропной кристаллич. решетке. Полученная ф-ла дает χ как функцию т-ры. Этот результат позволяет интерпретировать эксперим. кривые температурной зависимости χ сажи и графита (РЖХим, 1956, 15453; Ganguli N., Krishnan K. S., Proc. Roy. Soc., 1941, **A177**, 168). χ сажи и графита представляется как сумма двух слагаемых: 1) не зависящей от т-ры предельной восприимчивости сажи, равной $-0{,}85 \cdot 10^{-6}$, соответствующей среднему диаметру кристаллитов графита, стремящемуся к нулю; 2) зависящей от т-ры анизотропной восприимчивости электронного газа. Теоретич. зависимость находится в удовлетворительном согласии с эксперим. кривыми. Л. С.

42501. **О магнитных свойствах электролитического хрома.** **Лингельбах** (Über das magnetische Verhalten von Elektrolytchrom. Lingelbach R.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, 5, № 5—6, 273—283 (нем.)

Измерена магнитная восприимчивость χ образцов отожженного и неотожженного электролитич. Cr, а также Cr_2O_3 при т-рах 66—293°К. Результаты сравнены с данными измерений других авторов (McGuire T. R., Kriessman C. R., Phys. Rev., 1952, **85**, 452; Söchtig H., Ann. Phys., 1940, **38**, 97). По мнению автора полученные в указанных работах различные температурные зависимости при т-рах от комнатной до т-ры жидкого воздуха объясняются тем, что в первой работе измерения проводились на отожженных, а во второй — на неотожженных образцах (неотожженные образцы содержат значительные кол-ва водорода и кислорода; при отжиге водород удаляется, а кислород образует с хромом Cr_2O_3). Полученные данные расходятся с результатами прежних измерений (РЖХим, 1954, 26762). А. П.

42502. **Магнитная восприимчивость антимонида индия.** **Стивенс, Крофорд** (Magnetic susceptibility of indium antimonide. Stevens D. K., Crawford J. H., Jr), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 487—488 (англ.)

Измерена магнитная восприимчивость *n*- и *p*-InSb в интервале 65—650°К. Полученные результаты показывают, что ширина энергетич. щели при 0° К равна 0,262 *эв*, а эффективная масса электрона составляет 0,028 m_0. Ш. К.

42503. **Электронная восприимчивость в некоторых сплавах.** **Адамс, Зиттер** (Electronic susceptibility in certain alloys. Adams E. N., II, Zitter R.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 6, 1705—1707 (англ.)

Измерения магнитной восприимчивости в системе $MgCu_2$—$MgZn_2$ показали наличие двух максимумов в зависимости χ от конц-ии валентных электронов (РЖХим, 1955, 48397). В приближении почти свободных электронов χ слагается из восприимчивости $\chi_0 + \chi_1$, соответствующей приближению Пайерлса (Peierls R., Z. Phys., 1933, **80**, 763), и добавки χ_3, обязанной взаимодействию различных зон Бриллюэна (РЖХим, 1955, 28261). Расчет дает максимумы на кривой восприимчивости нужной высоты, когда поверхность Ферми касается одной из граней зон Бриллюэна, причем существенный вклад вносит составляющая χ_3. Таким образом указанные измерения доказывают большую роль взаимодействия различных зон Бриллюэна в магнитной восприимчивости валентных электронов. К. Т.

42504. **Попытка интерпретации магнитных свойств полуторных ромбоэдрических окислов титана, ванадия, хрома и железа (Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3 и Fe_2O_3) при высоких температурах.** **Вухер** (Essai d'interprétation des propriétés magnétiques aux températures élevées des sesquioxydes rhomboédriques de titane, vanadium, chrome et fer (Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, et Fe_2O_3). Wucher Jules), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 3, 288—290 (франц.)

λ-Переход в полуторных окислах рассматривается как переход от антиферромагнетизма кристаллич. решетки к «антиферромагнетизму молекул», т. е. спариванию спи-

нов двух соседних магнитных ионов. Имеющиеся эксперим. данные (РЖХим, 1956, 12264; Foëx G., Wucher J., C. r. Acad. Sci, 1949, **229**, 882; Wucher J., J. de Recherches du CNRS, 1952, № 21; Néel L., Ann.Phys., 1949, **4**, 249; Guillaud C., J. phys. et radium 1951, **12**, 341) хорошо согласуются с теоретич. кривыми зависимости $\chi_\mu T$ от T для определенных значений разности энергий параллельной и антипараллельной ориентаций спинов ($\sim$1600 *к* для Ti_2O_3, $\sim$ 400 *к* для V_2O_3 и $\sim$280 *к* для Cr_2O_3 и Fe_2O_3, где *к* — постоянная Больцмана). Исключение составляет Cr_2O_3 ниже 700° К. В. Б.

42505. **О существовании определяемой магнитным методом промежуточной фазы при осаждении из пересыщенных медно-хромовых смешанных кристаллов. Кнапвост, Цейгер** (Über die Existenz einer magnetisch faßbaren Zwischenphase bei der Ausscheidung aus übersättigten Kupfer-Chrom-Mischkristallen. Knappwost Adolf, Zeiger Hans), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 10, 297 (нем.)

По методу, описанному ранее (Knappwost A., Z. phys. Chem., 1941, **A188**, 246), были определены магнитные восприимчивости χ образцов гетерог. сплавов и твердых р-ров Cu и Cr с конц-ией Cr до 1 вес. %, отожженных в атмосфере H_2 и быстро охлажденных. В пределах области гомогенности χ твердых р-ров Cu и Cr линейно возрастает с увеличением конц-ии Cr благодаря незначительному взаимодействию атомов Cr друг с другом. В гетерог. области χ не зависит от конц-ии. По точкам перегиба кривых зависимости χ от конц-ии Cr для различных образцов сплавов Cu с Cr, быстро охлажденных от разных т-р (изотермы охлаждения), можно определить кривую границы фаз на диаграмме состояния этих сплавов. Найденная таким образом кривая границы фаз достаточно хорошо совпадает с кривой, определенной другими методами. Отмечено, что при низких т-рах на изотермах охлаждения в гетерог. области при концниях Cr$\sim$0,3 вес. % обнаруживаются неожиданные скачки, указывающие на быстрое увеличение χ. Авторы объясняют эти скачки χ тем, что при определенных условиях охлаждения и слабом пересыщении р-ра Cr осаждается в виде промежуточной слабомагнитной (антиферромагнитной) фазы. А. П.

42506. **Спиновый резонанс в металлах как функция эффекта Оверхаузера. Каплан** (Spin resonance in metals as a function of the Overhauser effect. Kaplan Jerome I.), Phys. Rev., 1955, 99, № 4, 1322—1323 (англ.)

Рассматривается вопрос о влиянии эффекта Оверхаузера (РЖХим, 1955, 54444) на форму линии поглощения при электронном спиновом резонансе в металлич. частицах, размеры которых малы, так что скин-эффектом можно пренебречь. Установлено, что если тангенс угла наклона касательной в точке перегиба кривой Лорентца, представляющей форму линии поглощения, больше единицы, то кривые зависимости энергии поглощения от напряженности постоянного магнитного поля H_0, снятые соответственно при увеличении и уменьшении H_0, не будут совпадать: вторая кривая окажется шире первой, причем расширение произойдет в сторону меньших значений H_0. Н. П.

42507. **Кратный резонанс в феррите кобальта. Танненуолд** (Multiple resonances in cobalt ferrite. Tannenwald P. E.), Phys. Rev., 1955, 99, № 2, 463—464 (англ.)

Снимались кривые поглощения в феррите кобальта в зависимости от величины внешнего магнитного поля H при 90° К на частоте 23800 *Мгц*. Если H находится в плоскости (110), то при некоторых ориентациях H наблюдается не 1, а 2 резонансных пика. Найдены значения g-фактора (2,7 $\pm$ 0,3) и крит. поля ($H_c = K_1/M$ = 2200 $\pm$ 200 *гс*, где K_1 — первая константа анизотропии, а M — начальная намагниченность). Л. Ш.

42508. **Ферромагнетизм сплавов благородных металлов с марганцем. Оттер, Фландер, Клокхолм** (Ferromagnetism in noble metal alloys containing manganese. Otter F. A., Jr, Flanders P. J., Klokholm E.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 599—600 (англ.)

Температурная зависимость уд. сопротивления бинарных сплавов благородных металлов с Mn при содержании Mn>8 ат. % отклоняется от линейной при низких т-рах. Измерение магнитных моментов образцов показало, что они ферромагнитны. На основании этого авторы предполагают, что все бинарные сплавы благородных металлов с Mn ферромагнитны при содержании Mn>8 ат. %. Л. С.

42509. **К исключению ферромагнитной восприимчивости при магнетохимических исследованиях по методу цилиндра. Кнапвост** (Zur Ausschaltung der ferromagnetischen Suszeptibilität bei magnetochemischen Untersuchungen nach der Zylindermethode. Knappwost Adolf), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 7, 175 (нем.)

Предложен графо-аналитический способ исключения влияния ферромагнитных примесей на результаты измерений восприимчивости пара- и диамагнитных в-в методом Гуи. Способ основан на использовании зависимости суммарной восприимчивости $\varkappa$ от напряженности магнитного поля H (Z. phys. Chem., 1941, **A188**, 246; 1942, **191**, 261):

$$\varkappa = \varkappa_0 + 2I_0 q_f/qH_{\text{макс}} - H_s I_0 q_f/qH^2_{\text{макс}}, \quad (1)$$

где $\varkappa_0$ — восприимчивость пара- или диамагнитного в-ва, I_0 — спонтанная намагниченность ферромагнитной примеси, H_s — напряженность поля насыщения, q_f/q — отношение поперечного сечения ферромагнитной примеси к поперечному сечению всего образца. Кривая $\varkappa = \varkappa(1/H_{\text{макс}})$, имеющая вид параболы, для получения $\varkappa = \varkappa_0$ путем экстраполяции ее к $1/H_{\text{макс}} = 0$ непригодна. Поэтому, чтобы получить удобную для экстраполяции прямую линию в координатах $\varkappa - 1/H_{\text{макс}}$, можно либо вычислять $H_s = NI_0$ (N — размагничивающий фактор), либо назначить H_s определенное значение, в то время как величину $I_0 q_f/q$ можно найти по начальному наклону кривой (1). Зная $I_0 q_f/q$, можно вычислить $\varkappa$ для двух значений $1/H_{\text{макс}}$, что даст две точки прямой, которую уже можно экстраполировать к $1/H_{\text{макс}} = 0$. Можно также с самого начала использовать координаты $\varkappa - 2H_{\text{макс}} - H_s/H^2_{\text{макс}}$, в которых соотношение (1) сразу выражается прямой линией. Если N и I_0 ферромагнитных примесей неизвестны, то автор предлагает использовать значение $H_s = 3000$ *э*, которое, как он указывает, может быть использовано во всех случаях без существенных ошибок. Н. Л.

42510. **Об аномальной асимметрии оптической индикатрисы анортоклаза и санидина. Варданянц Л. А.**, Докл. АН АрмССР, 1953, **17**, № 2, 51—53 (рез. арм.)

При оптич. исследовании калиево-натриевых полевых шпатов Кавказских изверженных пород обнаружена в ряде случаев асимметрия индикатрисы: угол осей N_g и N_p, а также осей N_m и N_p оказался равным 80—81° (либо 99—100°), а не 90°. Хотя точные причины проявления указанной аномалии остаются пока не установленными, сам факт наличия таких явлений у анортоклазов и санидинов заставляет, по мнению авторов, относиться с большей осторожностью к тем определе-

ниям моноклинности этих минералов, которые были основаны на непосредственном измерении положения только двух осей индикатрисы (N_p и N_m). Указывается, что при исследовании анортоклазов и санидинов на пятиосном федоровском столике исключена возможность обнаружения такого рода аномалий. С. Б.

42511. Искривление мраморных плит. Штаусс (Krumm gewordene Marmorplatten. Stauss K.), Kolloid-Z., 1954, 139, № 3, 173 (нем.)

Сообщается о случаях изгиба со временем мраморных плит, что свидетельствует о наличии у мрамора реологич. свойств даже при обычном давлении и т-ре. В. А.

42512. К теории роста кристаллов. Салли И. В., Ж. эксперим. и теор. физики, 1953, 25, № 2, 208—214

Производится расчет скорости роста изолированного центра кристаллизации в условиях изотермич. распада пресыщ. р-ров или кристаллизации однокомпонентной системы. Исследование полученных ур-ний показывает: 1) скорость роста пропорциональна истинной величине переохлаждения (или пересыщения); последняя зависит от радиуса кривизны фронта кристаллизации, причем при увеличении радиуса кривизны эта величина возрастает; 2) кол-во в-ва, диффундирующего к фронту кристаллизации, зависит от величины «дворика кристаллизации», уменьшающейся с увеличением радиуса кристалла; 3) с увеличением расстояния от внутренней до внешней сферы «дворика кристаллизации» увеличивается толщина слоя, сквозь который диффундирует в-во. Изменение этих трех факторов приводит к образованию различных форм растущих кристаллов и к изменению кинетики роста. Л. Ц.

42513. О сцеплении между глиноземными цементами и схватываемыми материалами. Фарран (Sur l'adhérence entre ciments alumineux et matériaux enrobés. Farran Jacques), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 11, 1235—1237 (франц.)

Микроскопически и рентгенографически последовательно изучен рост кристалликов $Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 6–8\ H_2O$ в тонком пограничном слое между цементом и охватываемым им материалом. Процесс развития кристалликов заканчивается лишь после длительного времени, вплоть до 6 месяцев. Причиной схватывания цементов считается эпитаксич. сцепление кристалликов. М. Ш.

42514. Фигуры роста на кристаллах длинноцепочечных соединений. I. Амелинкс (Growth features on crystals of long — chain compounds. I. Amelinckx S.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 9, 530—537 (англ.)

Изучен ряд кристаллов *н*-карбоксильных к-т и *н*-спиртов и по фигурам роста для них установлена политипия (предварительные сообщения см. РЖХим, 1954, 47790; 1955, 13538). Подробно рассматривается способ построения полярных диаграмм скоростей роста и выводы символа структур роста, представленных в виде переплетающихся спиралей. Приводятся примеры обнаруженных политипных форм. Обсуждается природа переплетающихся узоров роста. Н. Г.

42515. Спиральные кристаллы парафина. Яги (パラフインの螺旋狀結晶・八木　三郎)，科學，Кагаку, 1955, 25, № 8, 427 (япон.)

Произведено микроскопич. (фазово-контрастным методом) исследование кристаллов продажного парафина ARAMA. Наблюдалась спиральная структура со ступеньками высотой 2000 A. Если принять длину каждой молекулы равной 30—40 A, то в каждой ступеньке уложится 50—70 молекул. Л. Л.

42516. Волокнистый рост $NaClO_3$ на монокристалле. Като (Fibrous growth of $NaClO_3$ on single crystal. Kato Norio), J. Phys. Soc. Japan, 1955, 10, №11, 1024—1025 (англ.)

На монокристаллах $NaClO_3$, ограненных плоскостями {100} и помещенных из маточного р-ра влажными в эксикатор, вырастали волокна с осью ∥ [100] или [111]. Толщина волокон в первом случае 10—20 μ, во втором 1—5 μ; длина 1 —10 *мм*. Рентгеновское исследование показывает, что структура и ориентировка волокон такая же, как и в монокристалле. Автор считает, что рост волокон имеет место при их вершинах, но не при основаниях и что их росту способствует влажность поверхности кристалла. Н. Ш.

42517. Наблюдения иглообразных кристаллов калия. Нейман, Дитмар (Beobachtungen an nadelförmigen Kaliumkristallen. Neumann Kurt, Dittmar Werner), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 18, 510 (нем.)

Описывается явление перестройки монокристаллов К примерно шарообразной формы, полученных в высоком вакууме при застывании переохлажд. жидких капелек на тонкой Ag-нити в атмосфере пересыщ. паров К. Наблюдался очень быстрый рост на этих кристаллах тонких игл диаметром несколько μ в виде призм с квадратным сечением и четырехгранной вершиной и с шестиугольным сечением и трехгранной вершиной, образованных плоскостями (110), вытянутыми в направлениях [100] и [111]. Скорость роста превышает примерно в 150 раз скорость, обеспечиваемую за счет подвода материала из газовой фазы. Делается вывод относительно роста игл за счет материнского кристалла. Отмечается прекращение быстрого роста иглообразных кристаллов по достижении ими длины 0,5—0,8 *мм* и последующее поглощение игл материнским кристаллом, причем в результате последнего вершина иглы занимает положение вершины соответствующего угла большого кристалла. К. Р.

42518. Зависимость форм природных кристаллов льда от метеорологических условий. Голд, Пауэр (Dependence of the forms of natural snow crystals on meteorological conditions. Gold L. W., Power B. A.), J. Meteorol., 1954, 11, № 1, 35—42 (англ.)

42519. Изучение роста, формы и структуры электроосажденных металлов. Вранглен (Studies on the growth, form and structure of electrodeposited metals. Wranglén Gösta), Svensk kem. tidskr., 1955, 67, № 10, 463—471 (англ.)

Сводка работ автора (Svensk kem. tidskr., 1949, 61, 100—113, 246—252; 1950, 62, 43—49; Trans. Roy. Inst., Stockholm, 1950, № 37; Acta Polytechnica, 1950, 69; РЖХим, 1954, 43624; 1956, 29674. В. Г.

42520 Д. Измерение пондеромоторных сил при 1500° и рентгенографическое исследование в системах $FeO — Al_2O_3$ и $MgO — Al_2O_3$. Гофман (Messung der elektromotorischen Kräfte bei 1500° C und Röntgenuntersuchungen in den Systemen $FeO — Al_2O_3$ und $MgO — Al_2O_3$. Hoffmann Alfred. Diss., Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1368 (нем.)

42521 Д. Рентгенографическое исследование поверхностных слоев металлов при сухом трении. Комаров А. И. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ленингр. гос. пед. ин-т, Л., 1955

42522 Д. Исследование структурных изменений при распаде пересыщенных твердых растворов цинка в алюминии и бериллия в меди методом аномального рассеяния рентгеновских лучей. Клещев Г. В. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ленингр. гос. пед. ин-т, Л., 1956

42523 Д. К исследованию твердых источников ионов, применение для вторичной электронной эмиссии и для ионной эмиссионной микроскопии. Куше (Contribution à l'étude des sources solides ioniques, application à l'émission électronique secondaire et à la microscopie ionique par émission. Couchet

Georges. Thèse. Paris, Masson, 1954), Bibliogr. France, 1955, **144**, № 20, 466 (франц.)

42524 Д. **Квантовый выход фотоэффекта в кристаллах бромистого серебра. Егорова М. С.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Молотовск. ун-т, Молотов, 1956

42525 Д. **О триболюминесценции. Гросс** (Beiträge zur Triboluminescenz. Gross Günther.— Diss. F. f. allg. Ingenieurwiss. T. U., Berlin, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1367 (нем.)

42526 Д. **Влияние примеси сурьмы на самодиффузию серебра. Сондер** (Effect of antimony impurity on self-diffusion of silver. Sonder Edward.— Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 852—853 (англ.)

42527 Д. **Затухание послесвечения ZnS-Cu и ZnS-Cu,Co фосфóров вблизи и в области температурного гашения. Гастинг Н. Л.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Томский ун-т, Томск, 1955

42528 Д. **Влияние электрического поля на линейную скорость кристаллизации. Чесноков Л. И.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Одесск. ун-т, Одесса, 1955

42529 Д. **Влияние электрических полей на фосфоры сульфида цинка. Ньюделман** (Influence of electric fields on zinc sulfide phosphors. Nudelman Sol. Doct. diss., Univ. Maryland, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 1090 (англ.)

См. также: Кристаллические структуры, рентгеногр., электроногр., нейтроногр. исслед. 42606, 42614, 42622, 42682, 42712, 42724, 42917, 42919, 42932, 42975, 42980, 43004, 43364, 43388, 43389, 43392, 43398, 44172, 45523; 13185Бх, 13267Бх, 13268Бх. Магнитный резонанс 42345, 42348, 42350. Фаз. превращения 42620, 42637, 43905, 43917. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 42293, 42315, 42316, 42615, 42999, 43001, 43393. Рост кристаллов 42609, 42611, 42735, 42895, 42977, 42978, 42996, 43396, 43397, 43753, 43852, 45287, 45288, 45344. Природа хим. связи в кристаллах 42291, 42612. Приборы и оборудование 43609, 43619, 43622, 43632, 43633, 43635. Др. вопр. 42168, 42193, 42359, 42686, 42690, 42692, 42696, 42702, 42707, 42835, 42976, 43363, 43394, 43395, 43399, 43406, 43591, 45336, 45570

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

42530. **Вероятность перехода при молекулярных столкновениях. Часть 1. Оценка интегралов возмущения. Котрелл, Рим** (Transition probability in molecular encounters. Part 1. The evaluation of perturbation integrals. Cottrell T. L., Ream N.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 2, 159—171 (англ.)

Расчет вероятности внутримолекулярных возбуждений при столкновениях проведен в два этапа: классически рассчитано движение молекул относительно их центра инерции и квантовомеханически — вероятность перехода P_{01} из одного состояния (0) в другое (1). Последняя учитывалась в первом приближении теории возмущений. Оценка интеграла возмущения дана для потенциалов Леннард-Джонса с показателями 12- 6 и 9- 6 и Морзе. Колич. данные получены для CH_4 при возбуждении колебаний 1306 $см^{-1}$. Приводятся графики зависимости логарифма интеграла возмущений от относительной скорости молекул. В. Ц.

42531. **Вириальные коэффициенты и модели молекул газов. В. Кихара** (Virial coefficients and models of molecules in gases. B. Kihara Taro), Revs Mod. Phys., 1955, **27**, № 4, Part I., 412—423 (англ.)

Обзор. Изложены следующие вопросы: второй вириальный коэфф. (ВК) гелия («параметр глубины», квантовомеханич. выражение для второго ВК, низкотемпературное разложение второго ВК, второй ВК для модели прямоугольного потенциального ящика, высокотемпературное разложение второго ВК, второй ВК для потенциала Леннард-Джонса), третий ВК гелия (высокотемпературное разложение, модель Леннард-Джонса, неаддитивность межмолекулярного потенциала), ВК смесей (изотопы гелия, модель твердых шариков, третий ВК бинарных смесей). Библ. 19 назв. Часть А, РЖХим, 1955, 36821. В. Ц.

42532. **Исследование структурных жидкостей по температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Эме** (Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten als Mittel zur Strukturuntersuchung von Flüssigkeiten. Oehme F.), Chem. Technik, 1954, **6**, № 9, 503 (нем.)

Исследуется связь между изменением диэлектрич. проницаемости в зависимости от т-ры $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{20} - \varepsilon_{50}$ и дипольным моментом μ в области частот, где дисперсия отсутствует. Результаты представляются диаграммой $\Delta\varepsilon/\mu$, при этом μ подсчитывается по теории Онзагера. Из сопоставления измеренного значения $\Delta\varepsilon$ и диаграммы $\Delta\varepsilon/\mu$ устанавливается, что для слабоассоциированных и неассоциированных жидкостей получается одинаковое значение μ по теории Дебая и Онзагера, тогда как для сильноассоциированных в-в и соединений, содержащих вращающиеся друг относительно друга полярные группы, обнаруживается большое расхождение. Для слабоассоциированных и неассоциированных жидкостей при отсутствии дисперсии дается эмпирич. выражение $\mu = \Delta\varepsilon/(0{,}26 - 0{,}20\ \Delta\varepsilon)$, позволяющее определить дипольный момент из измерений ε. М. Ч.

42533. **Метод экстраполяции данных уравнения состояния к высоким температурам. Стрелоу** (Method of extrapolating equation-of-state data to higher temperatures. Strehlow Roger A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1562 (англ.)

Предложен метод экстраполяции $P - V - T$-данных в область высоких давлений (до 2500 *атм*) и, одновременно, высоких т-р (до 2000° K). Метод основан на графич. экстраполяции кривой зависимости величины $Z = pV/RT$ от $1/T$ при постоянном давлении. Предельн. случаю, когда T стремится к бесконечности соответствует $Z = 1$ (ид. газ). При экстраполяции использовалось также вириальное разложение $Z = 1 + B/V + C/V^2$. Значение вириальных коэфф. взяты из другой работы (Hirschfelder, Curtis, Bird, Molecular Theory of Gases, New York, 1954). Экстраполяция законна только для таких т-р, при которых еще нет заметной диссоциации или ионизации. Экстраполяция была практически проведена для Ar, N_2 и CO_2. Полученные данные хорошо смыкаются с низкотемпературными эксперим. значениями во всех случаях за исключением CO_2 при высоких давлениях. В последнем случае имеется существенное отклонение от ожидаемых значений, вызванное, повидимому, неприменимостью теории Хиршфельдра к несферич. молекулам CO_2. Максим. возможная ошибка метода, при условии правильности теории, для Ar и $N_2 \sim 1\%$ в значении Z. Ошибка, происходящая от возможного несоответствия действительности модели Леннард-Джонса, не оценивается. Н. В.

42534. **Потенциальная энергия молекулы в жидкости. Джирифалко** (Potential energy of a molecule in a liquid. Girifalco L. A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1728 (англ.)

Предложен метод нахождения потенциальной энергии молекул в жидкости, который независимо от ячеечной модели дает возможность представить полную потенциальную энергию в виде суммы N идентичных членов. Потенциальная энергия молекулы, находящейся на расстоянии r от своего среднего положения, может быть выражена с помощью межмолекулярной

потенциальной функции ε и радиальной функции распределения ρ (x). Использование радиальной функции распределения позволяет учесть взаимодействие одной молекулы жидкости с остальными без каких-либо предположений о координационном числе. Полная потенциальная энергия взаимодействия одной молекулы жидкости с остальными, полученная интегрированием по всему объему выражения для энергии взаимодействия между молекулами сферич. слоя радиуса R, толщины dR с молекулой в центре сферы, является функцией расстояния молекулы от ее среднего положения $\varphi = \varphi(r)$. Полная потенциальная энергия жидкости может быть представлена в виде суммы N членов, что дает значение для статистич. интеграла: $Z = [4\pi \int_0^\infty \exp(-\varphi)r)/kT)r^2 dr]^N$. Таким образом при известных ε и ρ могут быть найдены термодинамич. функции жидкости. Н. В.

42535. **Правило определения точки кипения жидкостей. I. Соотношение между точкой кипения жидкости и её молекулярной структурой для углеводородов парафинового ряда, насыщенных одноосновных алифатических спиртов, первичных аминов и насыщенных одноосновных жирных кислот. Коцука, Хамамура** (液體の沸點に關する法則について．（第1報）.パラフィン系炭化水素,飽和1価アルコール,第1級アミン，および飽和一鹽基性脂肪酸の分子および沸點の關連について．小塚多吉，浜村保次），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 11, 1275—1278 (япон.)

Предложены следующие ур-ния: $T_n(-OH) = T_n + [T(-OH) - T]/[1 + 0{,}32(n-1)]$, $T_n(-NH_2) = T_n + [T(-NH_2) - T]/[1 + 0{,}32(n-1)]$, $T_n(-COOH) = T_n + [T(-COOH) - T]/[1 + 0{,}2(n-1)]$. Здесь n — число молекул углерода, T_n — точка кип. углеводорода парафинового ряда при данном n, $T_n(-OH)$ — то же для насыщ. основного алифатич. спирта, $T_n(-NH_2)$ — то же для первичного амина, $T_n(-COOH)$ — то же для насыщ. одноосновной жидкой к-ты, T — т-ра кип. метана, $T(-OH)$ — метилового спирта, $T(-NH_2)$ — метилового амина, $T(-COOH)$ — муравьиной к-ты. Расчетные данные согласуются с наблюдаемыми. Л. Л.

42536. **Термодинамические свойства идеального газообразного метанола. Айваш, Ли, Пицер** (Thermodynamic properties of ideal gaseous methanol. Ivash E. V., Li James C. M., Pitzer Kenneth S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1814—1818 (англ.)

На основе полученных из новейших спектроскопич. данных значений молекулярных параметров CH_3OH (РЖХим. 1955, 7021) вычислена энергия крутильных колебаний молекулы CH_3OH для нижних 4 уровней методом приближения непрерывными дробями; найдено, что 2-е приближение теории возмущений также дает вполне удовлетворительные результаты. Влияние ядерных спинов не учитывалось; подсчетом показано, что даже при 50° K оно меняет C_p не более чем на 0,01 *кал/моль град*. Полученные значения использованы для расчета вклада внутренних вращений в термодинамич. функции F/T, H, S и C_p для т-р от 100 до 1000° K. Приводится таблица термодинамич. функций. Сравнение с имеющимися для ряда т-р эксперим. значениями обнаруживает удовлетворительное согласие. В. У.

42537. **К теории вязкости и пластичности аморфных веществ и дисперсных систем. Бартенев Г. М.**, Ж. физ. химии, 1955, 29, № 11, 2007—2017

Из молекулярно-кинетических представлений о тепловом движении в аморфных телах и дисперсных системах для установившегося ламинарного течения получены более точные, чем предложенные ранее, ф-лы текучести (законы течения) и вязкости, учитывающие влияние напряжений и описывающие как жидкое (вязкотекучее), так и твердое (пластическое) состояния аморфных в-в. Для дисперсных систем (тиксотропных) ф-лы верны лишь качественно. При малых тангенциальных напряжениях закон течения переходит в ньютоновский, а ф-ла вязкости — в ф-лу Френкеля, но с иным значением предэкспоненциального множителя. В связи с условностью понятий вязкотекучего (жидкого) и пластич. (твердого) состояния аморфных в-в и дисперсных систем переход от одного состояния к другому характеризуется условной т-рой, зависящей от выбора масштаба измерений и не зависящей (в отличие от т-ры стеклования) от временно́го режима испытания, так как рассматриваются установившиеся процессы течения. Условная т-ра перехода для различных в-в характеризуется одинаковым временем «оседлой жизни», но неодинаковым значением вязкости, в отличие от т-ры хрупкости, которой соответствует всегда одинаковое значение вязкости $\sim 10^{13}$ пуаз. Разность между условной т-рой перехода и т-рой хрупкости определяет ширину интервала пластичности: чем больше размеры частиц в-ва или дисперсной системы, тем шире интервал пластичности. Для силикатных стекол он узок, а для дисперсных систем широк. Дана трактовка реологии кривой тиксотропных систем (РЖХим, 1955, 31375; Ребиндер П. А., тр. Ин-та физ. химии АН СССР, 1950, вып. 1,5; Коллоид. ж., 1946, 8, 157). В. Ц.

42538. **Основные проблемы вязкозиметрии неньютоновских жидкостей. Меррилл** (Basic problems in the viscometry of non-newtonian fluids. Merrill Edward W.), ISA Journal, 1955, **2**, № 10, 462—465, 466 (англ.)

Обзор. Библ. 9 назв. В. Ц.

42539. **Некоторые свойства некоторых вязко-упругих жидкостей. Пилпел** (Some properties of certain viscoelastic liquids. Pilpel N.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 9, 1307—1310 (англ.)

Вязкость р-ров олеата K в воде, лаурата Al в бензине и полиметилметакрилата в толуоле измерялась в капиллярном вискозиметре при различных давлениях. Упругие свойства изучались при тех же скоростях сдвига в реогониометре по способу, описанному ранее (РЖХим, 1956, 3588). Для всех изученных р-ров с увеличением скорости сдвига растут тангенциальное давление и «модуль жесткости», а время релаксации падает. Это свидетельствует об аналогичной природе механич. свойств указанных систем, обязанной сетчатой структуре. Развиваются представления о функции распределения продолжительности существования контакта и связи ее с упругими параметрами. Б. Ш.

42540. **Диэлектрические свойства жидких этилового и изо-пропилового спиртов. Хассьон, Кол** (Dielectric properties of liquid ethanol and 2-propanol. Hassion F. X., Cole R. H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1756—1761 (англ.)

В продолжение работы, посвященной *н*-пропиловому спирту и гликолям (Cole R. H., Davidson D. W., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1389), измерены в интервале т-ры от комнатной до —160° диэлектрич. постоянная ε_0 и диэлектрич. потеря чистых этилового (I) и изопропилового (II) спиртов, а также I и II содержащих небольшие кол-ва воды для облегчения переохлаждения. Равновесные (для статич. поля) значения ε_0 описываются эмпирич. ф-лой $\varepsilon_0 = A + B/T$, где $A = 18{,}60$; 21,53 и $B \cdot 10^3 = 12.80$; 12,20 для I и II соответственно; для 99 и 95,6%-ных I и 99%-ного II эти константы несколько больше. Низкочастотная дисперсия отнесена

за счет переориентации моментов групп OH благодаря разрыву межмолекулярной водородной связи с последующим образованием водородной связи с кислородом другой молекулы, высокочастотная — за счет переориентации моментов групп O — R при перемещении водородной связи. Высокочастотная дисперсия более отчетлива, поскольку ее механизм не включает непосредственно участия второй молекулы. В. У.

42541. Второй звук в смесях He^3— He^4 ниже 1° К. Кинг, Фербанк (Second sound in He^3 — He^4 mixtures below 1° K. King J. C., Fairbank Henry A.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 1, 21—27 См. РЖХим, 1955, 33990.

42542. Свойства явлений переноса в газообразных углеводородах. Ламберт, Коттон, Пейлторп, Робинсон Скривинс, Вейл, Янг (Transport properties of gaseous hydrocarbons. Lambert J. D., Cotton K. J., Pailthorpe M. W., Robinson A. M., Scrivins J., Vale W. R. F., Young R. W.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A231**, № 1185, 280—290 (англ..)

На аппаратуре, описанной ранее(РЖХим, 1956, 35250; Gaven P. M., Lambert J. D., Proc. Roy. Soc., 1951, **A 205**, 439), измерены в *г/сек см* следующие величины вязкостей η газов (в скобках указаны в соответствующей последовательности интервалы т-р в °С, в которых производились измерения): метана 112,2—123,8 (35,0—77,2), этана 96,1—109,6 (35,0—78,0), *цис*-2-бутена 85,4—92,9 (50,0—78,0), 1,3-бутадиена 89,21—99,8 (35,0—78,6), изопентана 78,8—84,7 (50,0—78,0) *нео*-пентана 78,8—84,1 (50,0—78,0), *нео*-гексана 76,0—83,6 (50,0—78,0), *н*-гексана 71,4—77,5 (50,0—78,0) этилена 105,9—125,1 (35,0—91,2), пропана 86,2—101,4 (35,0—90,6), пропилена 96,2—108,0 (35,0—90,8), циклопропана 92,1—104,5 (35,0—78,0), изобутана 80,9—93,6 (35,0—90,2), *транс*-2-бутена 84,2—91,6 (50,0—78,0), *н*-пентана 77,1—85,9 (35,0—90,2), циклопентана 81,4—92,1 (50,0—90,2), *н*-гептана 71,2—75,9 (65,0—90,8), 2,4-диметилпентана 75,1—80,7 (69,8—98,7), *н*-октана 73,0—74,1 (90,2—100,2), 2,2,4-триметилпентана 75,8—78,7 (81,8—98,8), *н*-бутана 80,3—94,2 (35,0—90,4). Измерения производились с интервалами от 15 до 2,5°. Измерение теплопроводности (метод: Lambert J. D. и др. Proc. Roy. Soc., 1950, **A200**, 262) дало для коэфф. теплопроводности k перечисленных в-в (*кал/см сек град*) 10^6 значения, заключенные между 63,7 (этан) и 3,5 (цикло-пентан), за исключением метана (95,4). В результате теоретич. обсуждения наблюдений показано, что газы со свободно гнущимися молекулами имеют более низкую величину отношения k/η, чем газы с молекулами другого вида. Предполагается, что это связано с особым видом столкновений, при которых происходит «запутывание» молекул. Обсуждается соотношение между трансляционной, колебательной и вращательной частями теплоемкости. Для каждого из перечисленных газов приведены значения констант в ф-лах, выражающих связь этих составляющих теплоемкости с полной. В. Ц.

42543. Теплопроводность жидкого и газообразного кислорода. Зибланд, Бертон (The thermal conductivity of liquid and gaseus oxygen. Ziebland H., Burton J. T. A), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 12, 416—420 (англ.)

Методом вертикальных коаксиальных цилиндров (Sellschopp W., Forschg. Ing. Wes., 1934, **5**, 162) измерена теплопроводность кислорода в интервале давл. 1—130 *атм* и т-р 80—200° К. Результаты представлены таблицей и графиками. В. Ц.

42544. Дисперсия ультразвука в парах галоидопроизводных этилена. Фогг, Ламберт (Ultrasonic dispersion in halo-ethylene vapours. Fogg P. G. T., Lambert J. D.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A232**, № 1191, 537—542, Discuss. 542—547 (англ.)

Экспериментально определены скорости и коэфф поглощения μ ультразвука (частота f) при 100° в винилфториде, -хлориде, -бромиде, -иодиде; винилиден-фториде, *цис*- и *транс*-дихлорэтилене, трихлорэтилене и тетрафторэтилене при разных давлениях p. С поправкой, учитывающей отклонения от идеальности, вычислены молекулярные теплоемкости C_v при разных значениях f/p. Графики $C_v — \varphi(\lg f/p)$ и $\mu — \varphi_1(\lg f/p)$ свидетельствуют о наличии дисперсии. В изученном интервале значений f/p от 100 *Кгцат*$^{-1}$ до 15 *Мгцат*$^{-1}$ результаты для всех исследованных в-в могут быть объяснены релаксационными явлениями с учетом в каждом случае только одного времени релаксации β, а дисперсионные явления — задержкой возбуждения всех колебательных состояний молекулы. Определены величины $\beta \sim 10^{-9}$ сек. и вычислены числа соударений Z_{10}, необходимые для потери молекулой колебательного кванта. Как показывает опыт, величина Z_{10}связана с частотой низшего колебательного состояния молекулы $\nu_{мин}$ ф-лой $Z_{10} = \exp(X\nu_{мин})$, в которой X — константа. При этом метил- и винил- галоиниды образуют I класс, характеризующийся меньшим значением X, а другие галоидометаны и галоидоэтилены II класс с большим значением X (исключение: метилен- и винилиден-фториды, входящие в I класс и *транс*-дихлорэтилен, занимающий промежуточное положение). К I классу, за некоторым исключением, относятся молекулы, у которых низшие колебательные частоты активны в ИК-области спектра; в этом случае $X = 0{,}0084$, остальные в-ва относятся ко II классу, для которого $X = 0{,}0175$. Таким образом, вероятность возбуждения колебательного состояния молекул II класса меньше, чем молекул I класса. Приводятся данные о вторых вириальных коэфф. всех исследованных соединений. Б. К.

42545. Поглощение ультразвуковых волн в некоторых органических жидкостях в зависимости от температуры по линии насыщения. Леднева Т. М., Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 10, 71—80

Описанным ранее методом (Леднева Т. М. Диссертация, МГУ, 1953) со средней квадратичной ошибкой 5% измерены по линии насыщения коэфф. поглощения α ультразвука на различных частотах ν в зависимости от т-ры изопентана ($\nu = 6{,}7$ *Мгц*, 16—160°), *н*-гексана ($\nu = 8{,}53$ *Мгц*, 20—80°, $\nu = 8{,}5$ *Мгц* и 6,61 *Мгц*, 80—188°), *н*-гептана ($\nu = 8{,}5$ *Мгц*, 18—100°, $\nu = 6{,}55$ *Мгц*, 100—219°), *н*-октана ($\nu = 10{,}42$ *Мгц*, 18—102°, $\nu = 8{,}45$ *Мгц* 102—155°; $\nu = 6{,}5$ *Мгц*, 155—240°), толуола ($\nu = 6{,}6$ *Мгц*, 16—220°), метилового спирта (14,21—6,59 *Мгц*, 30—201°) и пропилового спирта (6,55—8,59 *Мгц*, 23—228°). Кривые зависимости α/ν^2 от т-ры, построенные по эксперим. точкам, для всех исследованных в-в, за исключением толуола, лежат выше соответствующих кривых, построенных по классич. теории так, что последние даже качественно не всегда удовлетворительно описывают явления. В спиртах наряду с отрицательным температурным коэфф. поглощения наблюдается также и положительный. В. Ц.

42546. Стекло из двуокиси германия и фосфора. Додли (Germanium oxide-titanium phosphate glass. Dudley H. C.), Science, 1954, **119**, № 3093, 478—479 (англ.)

Сплавление GeO_2 с $Ti_3(PO_4)_4$ приводит к образованию стеклообразного сплава. При увеличении содержания Ti растворимость заметно понижается, так что сплавление 50% GeO_2 и 50% $Ti_3(PO_4)_4$ дает устойчивое стекло, не растворимое в воде. Приведен рецепт приготовления $Ti_3(PO_4)_4$ и его сплава с GeO_2. Изучена оптич. прозрачность образца стекла 50% GeO_2, 50% $Ti_3(PO_4)_4$. Установлено, что в области 0,5—0,7 μ пропускание $\sim$80%.

Указано на возможность применения описанного материала в ИК-спектроскопии. Д. Б.

42547. Электропроводность твердых ионно-атомновалентных веществ. I. Введение. II. Экспериментально-теоретические выражения для молярной электропроводности боросиликатов. III. К вопросу о поляризации во внешнем поле. IV. К вопросу о поляризационно-электрических явлениях. V. Электропроводность боросиликатов в стабильном состоянии. Мюллер Р. Л., Ж. техн. физики, 1955, 25, № 2, 236—245, 246—255; № 9, 1556—1566, 1567—1574, № 11, 1868—1877

I. Качественно рассмотрены особенности электрохим. поведения боросиликатов. Дана общая физ.-хим. характеристика электропроводности σ твердых ионно-атомновалентных в-в (ИАВ). Указано, что электрохим. закономерности ИАВ определяются их структурно-химическими и кинетич. особенностями. Для силикатов и боратов σ определяется колич. соотношением и объемной конц-ией неполярных $[BO_{3/2}]$, $[SiO_{4/2}]$ и полярных $[B^-O_{4/2}M^+]$, $SiO_{3/2}O^-M^+]$ структурных элементов. Под влиянием внешнего или локального ионного электрич. поля внутри полярных структурных элементов происходит относительное смещение одновалентных катионов. Это смещение автор считает подобным ориентации полярных молекул в ионно-молекулярных р-рах. За счет того, что диссоциированный катион в среде полярных структурных элементов, содержащих одновалентные катионы, находится под влиянием окружающей среды, получается эффект, аналогичный автосольватации полярными молекулами электролита в неполярном р-рителе. Эффектом автосольватации объясняется наличие минимума в концентрационной зависимости молярной σ в боросиликатах, содержащих окислы одновалентных металлов. При малой их конц-ии σ стекол определяется движением диссоциированных катионов в неполярной ангидридной среде. В случае больших конц-ий σ в щел. стеклах обусловливается перемещением вакансий в среде полярных структурных элементов. Подчеркивается, что по электрохим. свойствам (слабая степень электролитич. диссоциации при сравнительно хорошей подвижности диссоциированных катионов) ИАВ отличаются от ионных р-ров в полярных р-рителях и близки к твердым ионным кристаллам. К. В.

II. На основании весьма сильной зависимости чисто катионной σ боросиликатных стекол от т-ры и состава сделан вывод о слабой электролитич. диссоциации полярных структурных элементов $[B^-O_{4/2}M^+]$ с высокой свободной энергией диссоциации $\Delta\Phi$, которая и определяет величину σ. Выведены теоретич. уравнения для молярной σ борных и силикатных стекол в стабильном и лабильном (в крит. области т-р) состояниях. Рассмотрены случаи движения диссоциированных катионов в среде неполярных и полярных структурных элементов. В стабильном состоянии энергетич. величина электропроводности $\Psi = \Delta\Phi + 2E_a$ (в ур-нии $\sigma = A \exp \times \times (-\Psi/2RT)$, где E_a — энергия активации смещения катиона, не зависит от т-ры вследствие постоянства энтропии S при электролитич. диссоциации. В лабильном состоянии диссоциация сопровождается изменением S в результате локальных изменений структуры. В ур-нии для температурной зависимости σ S входит в предэкспоненциальный член и $\Delta\Phi$ становится функцией т-ры. Рассмотрены эксперим.-теоретич. соотношения, позволяющие производить колич. проверку теоретич. выражений и определять S электролитич. диссоциации в лабильном состоянии. Даны ф-лы для определения Ψ из эксперим. данных. А. Х.

III. Анализируются причины спадания тока со временем у боросиликатов и обсуждается вопрос об аномально повышенной поляризации диэлектриков со структурой рутила и перовскита, принадлежащих, как и боросиликаты, к ионно-атомновалентным системам. Аномалии связываются с ориентацией полярных ионно-атомных комплексов $[TiO]^{2+}$ и $[TiO_3]^{2-}$, которые создаются за счет термич. колебаний ионов Ti^{4+} и O^{2-}. В. Г.

IV. Показано, что физически наиболее строго обоснованной величиной σ, однозначно характеризующей боросиликаты данного хим. состава, является стационарная σ, определяемая с помощью обратимых активных электродов в условиях отсутствия приэлектродной концентрационной поляризации. Поправка на снижение внешнего поля поляризационными явлениями мало влияет на выражение молекулярной σ. Приближенные расчеты $\Delta\Phi$ у стеклообразных боратов щел. металлов в неполярной и в полярной средах указывают на снижающее действие автосольвационного эффекта на $\Delta\Phi$. Е. А

V. На основе анализа литературных эксперим. данных по σ стеклообразных боросиликатов при т-рах ниже крит. области показана правильность вычисленных значений статистич. предэкспоненциального члена в теоретич. ур-нии молярной σ боросиликатов (сообщение *II*). Для стабильных боросиликатов обоснована энергич. природа температурного коэфф. A в эмпирич. ур-нии $\ln \sigma = -A/T + B$ и вычисление его с помощью энергетич. величины $\psi = 2AR$. Высказаны соображения в пользу перехода проводимости неполярной составной части боросиликатов в проводимость полярной структуры вблизи отношения содержания неполярных структурных элементов к полярным, равного ~ 6. Эксперим. подтверждение теоретич. ур-ния для σ свидетельствует о правильности положенного в основу последнего допущения термодинамически равновесной электролитич. диссоциации полярных структурных элементов. Одновременно независимость ψ, а вместе с ней и $\Delta\Phi$ от т-ры доказывают отсутствие изменения S системы при диссоциации. Этим подтверждается замороженность термодинамически неравновесной атомновалентной системы боросиликатов ниже крит. области т-р и отсутствие у них при электролитич. диссоциации локальных структурных изменений. В. Ц.

42548 Д. Определение структуры жидкого гелия с помощью рентгеновского рассеяния. Гордон (The determination of the structure of liquid helium by X-ray scattering. Gordon William Levingston. Doct. diss., Ohio State Univ., 1954), Disert. Abstrs. 1955, 15, № 6, 1087 (англ.)

42549 Д. Вязкость сжиженных газов при постоянной плотности их. Жданова Н. Ф. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Харьковск. ун-т. Харьков, 1956

См. также: Термодинамика 42569, 42572, 42617. Межмолек. взаимодействие 42352—42355, 42357, 42359, 42364, 42368. Др. вопр. 42166, 42213

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

42550. Атомный реактор и молекулы, меченные изотопами. Нырек (Reaktor atomowy a cząsteczki izotopowo znakovane. Nyrek Stefan), Wojskowy przegl. weteryn., 1955, 26, № 4, 14—26 (польск.)

Обзор методов получения изотопных индикаторов и областей их применения. Б. К.

42551. Получение радиоизотопов. Атен, Халберстадт (Die Erzeugung von Radioisotopen. Aten A. H. W., Jr., Halberstadt J.),

Philips' techn. Rundschau, 1954, 15, № 12, 357—369 (нем.)

Обзор. Л. Ш.

42552. Разделение ядерных изомеров. **Кривохатский А. С.**, Успехи химии, 1955, **24**, № 3, 302—312

Обзор. Приведена таблица ядерных изомеров. Библ. 88 назв. Л. Ш.

42553. Очистка радиоактивных изотопов, отделение и получение радиоактивных изотопов без носителей. **Кимура, Икэда** （放射性同位元素の精製，分離及び無擔體放射性同位元素の調製. 木村健二郎， 池田長生），化學の領城， Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1954, **8**, № 9, 1—9 (япон.)

Обзор. Библ. 56 назв. Л. Ш.

42554. Получение меченого C^{14} бензола из его клатратного соединения с моноаммиакатом цианида никеля, облученного нейтронами. **Вулф, Редванли, Андерсон** (Benszene-$^{14}C_1$ from the neutron irradiation of the clathrate with ammoniacal nickel cyanide. Wolf Alfred P., Redvanly Carol S., Anderson R. Christian), Nature, 1955, **176**, № 4487, 831—832 (англ.)

После облучения нейтронами клатратного соединения (КС) бензола (**I**) с моноаммиакатом цианида Ni (РЖХим, 1955, 48438) КС было разложено, **I** выделен и очищен фракционной перегонкой. Из полученного меченого **I** была приготовлена ортобензоилбензойная к-та, а из последней — антрахинон. Приведены данные по уд. активности C^{14} в **I** и в КС после тщательной очистки. Выход C^{14} в виде **I** соответствует 1,44%, от всего полученного C^{14}. В. Л.

42555. Химические формы, в которых существует C^{14}, образующийся при нейтронном облучении в реакторе бромида аммония; мишень растворяется в воде. **Янкунич, Вон** (Chemical forms assumed by C^{14} produced by pile neutron irradiation of ammonium bromide: Target dissolved in water. Yankwich Peter E., Vaughan J. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5851—5853 (англ.)

Произведен радиохим. анализ водн. р-ра, приготовленного из кристаллов NH_4Br, облученных в реакторе (10^{12} нейтронов на 1 *см²сек*) в течение 1172 час. Распределение активности C^{14} (в %): CH_3NH_2 79,1; CH_4 7,5; HCHO 5,8; HCN 2,0; CH_3Br 1,8; CO_2 1,7; HCOOH 1,3; CO 1,3; CH_3OH 0,4; $CO(NH_2)_2$ 0,4. В. Л.

42556. Стандартизация радиоактивности Национальным бюро стандартов (NBS Radioactivity Standards), Techn. News Bull. Nat. Standards, 1954, **38**, № 5, 72—77 (англ.)

Деятельность Национального бюро стандартов (НБС) США в области стандартизации радиоктивности осуществляется в 6 лабораториях: γ-излучения, радоновой, стандартизации радиоизотопов, ядерной спектроскопии, измерения α-излучения и радиохимии. Производятся измерения интенсивности Ra- и Co-источников γ-излучения и калибровка приборов. НБС поставляет стандартные образцы (СО), приготовленные из Ra, а также из U- и Th-минералов с известным содержанием Ra, СО P^{32}, J^{131}, C^{14}, H^3, Na^{22}, Co^{60}, Sr^{90}/Y^{90}, Tl^{204}, Au^{198}, СО β-излучения Ra(D + E), СО α-излучения Ra(D + + E + F) (Po^{210}) и U_3O_8. В. Л.

42557. Определение содержания мезотория в нитрате тория. **Аллисон, Мур, Ричардсон, Питерсон, Войт** (Determining mesothorium content of thorium nitrate. Allison M., Moore R. W., Richardson A. E., Peterson D. T., Voigt A. F.), Nucleonics, 1954, **12**, № 5, 32—34 (англ.)

Предложен метод определения $MsTh_1$ (Ra^{228}) в Th, основанный на выделении дочернего продукта $MsTh_2$ (Ac^{228}) и измерении его активности. Из исходной пробы извлекают Th экстракцией теноилтрифтороацетоном (**I**) при pH 2 (Hagemann F., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **172**, 768) в присутствии носителей La и Pb. Из продуктов распада Th, остающихся в водн. фазе, извлекают La, Ac и Pb экстракцией **I** при pH 6. Затем Pb отделяют в виде сульфида, а La и Ac осаждают в виде оксалатов и измеряют активность осадка. Ошибка определения Ra^{228} не превышает 3,3%. В. Л.

42558. Измерение активности радиоуглерода в газовых счетчиках. **Хенсон** (The measurement of radioactive carbon in gas counters. Henson A. F.), Brit. J. Appl. Phys., 1953, **4**, № 7, 217—219 (англ.)

При измерении в газовых счетчиках активности C^{14} в виде CO_2, смешанной с CS_2, применена модифицированная гасящая схема (Cooke-Yarborough, J. Scient. Instrum., 1949, **26**, 124). При этом счетчики хорошо работают на больших скоростях счета и имеют плато с наклоном 2—4% на 100 *в* на протяжении 200 *в* и более. В. Л.

42559. Работа с плутонием в лаборатории; меры предосторожности. **Данстер, Беннеллик** (The handling of plutonium in laboratories: precautions. Dunster H. J., Bennellick E. J.), Atomics, 1955, **6**, № 10, 312—320 (англ.)

Приведены основные радиационные свойства Pu и британские нормы допустимых конц-ий. В воздухе допускается $2\cdot10^{-12}$ до $6\cdot10^{-12}$ *μ кюри / мл*, в воде $3\cdot10^{-6}$ *μ кюри / мл* и в человеческом теле 0,04 *μ кюри* (0,6 *μг*). В костях задерживается 0,18 вдыхаемого Pu, 10^{-4} проглоченного и 0,7 Pu, попавшего в кровь. Авторы подразделяют лаборатории, в которых работают с Pu, на следующие классы: 1) кол-ва Pu больше 10 *мкюри* (до 10 *кюри*), 2) от 100 *μ кюри* до 1 *мкюри* и 3) до 10 *μ кюри*. Для класса 1 и иногда 2 требуется спец. оборудование — шкафы с длинными резиновыми перчатками, прикрепленными к спец. патрубкам на передней стенке. Шкаф стальной с рабочей стороной из органич. стекла; его стенки герметизированы и внутри поддерживается небольшой вакуум. Внесение и удаление предметов из шкафа производится без сообщения шкафа с атмосферой лаборатории. Для удаления загрязненных предметов последние перемещают через спец. патрубок в хлорвиниловый мешок, заклеивают мешок горячим инструментом и отрезают мешок по месту склейки. Воздух лаборатории должен систематически анализироваться на α-активность. Приведены указания к выполнению анализов, проведению ремонта шкафов и ликвидации аварий. В. Л.

42560. Максимальные допустимые концентрации радиоизотопов в пище, в воде и воздухе и максимальные допустимые равновесные количества в организме. **Морган** (Maximum permissible concentration of radioisotopes in food, water and air and maximum permissible equilibrium amounts in the body. Morgan Karl Z.), Acta radiol., 1954, **41**, № 1, 30—46, (англ.; рез. нем., франц.)

Приведены величины максим. допустимого содержания в организме (ДСО) и максим. допустимых конц-ий (ДК) в воздухе и воде для большого числа радиоизотопов. ДСО соответствует кол-ву *μкюри* радиоизотопа, содержащемуся во всем теле и создающему мощность дозы 0,3 рентген в неделю в органе, в котором поглощение излучения вызывает наибольший вред для организма. ДК соответствуют конц-иям радиоизотопов в воздухе и воде, которые приводят к накоплению в организме кол-ва активности ДСО (при исключительном использовании воздуха и воды с указанными конц-иями активности в течение длительного времени). В большинстве случаев равновесие достигается через несколько недель. Приведены ф-лы для расчета средней дозы, получаемой тканями, окружающими частицу радиоактивной пыли, попавшей в организм (в частности, в легкие), и та-

блица значений этой величины на разных расстояниях от частицы с активностью в 1 $\mu\mu$ *кюри* с энергией излучения 0,8 *Мэв* при облучении в течение 10 дней. В. Л.

42561. Состав и очистка смесей радиоактивных газов. **Бьюси** (Composition, decontamination of radioactive gas mixtures. Busey Harold M.), Nucleonics, 1954, **12**, № 5, 9—13 (англ.)

Описаны методика и результаты анализа отходящих газов (ОГ) Лос-Аламосского гомог. водяного реактора при помощи микрогазоанализатора. При продувке р-ра уранилнитрата в реакторе воздухом и Ar основную массу ОГ составляют O_2, N_2, H_2 и небольшое кол-во инертных газов; активность ОГ определяется почти исключительно радиоактивными Xe и Kr. Рассматриваются 3 метода очистки ОГ : 1) короткая выдержка для распада и сильное разбавление воздухом в дымовой трубе, 2) длительная выдержка перед сбросом в атмосферу в спец. цистернах и 3) адсорбция радиоактивных компонентов ОГ активированным углем. В. Л.

42562. Авторадиографический метод исследования металлов и сплавов с помощью радиоактивных изотопов. Студниц М. А., Малючков О. Т., Металловедение и обработка металлов, 1955, № 6, 15—21

42563. Радиография с применением гамма-излучения. **Нёйвейлер** (La radiographie par rayons gamma. Neuweiler N. G.), Schweiz techn. Z., 1954, **51**, № 14, 212—217; № 15, 225—231 (франц; рез. нем.)

Обзор. В. Л.

42564. Экспериментальное определение грамм-рентгена в эргах. Циммер К. Г, Ж. эксперим. и теор. физики, 1954, **26**, № 3, 367—369

Определение величины грамм-рентгена производилось в баке с водой, в центре которого был помещен источник γ-излучения (100 *м кюри* Co^{60}). Конденсаторной ионизационной камерой измерялось изменение мощности дозы при удалении от источника на 5—60 *см*. Мощность дозы для расстояний >60 *см* взята из литературных данных (White G. R., Phys. Rev., 1950, **80**, 154). Рассчитанная на основании этих данных величина грамм-рентгена равна 84 *эрг/г рентген*. Л. Б.

См. также: Получение 42230, 42824. Радиоактивн. св-ва 42218—42223, 42225—42229, 43231—42242, 42244—42252, 42258. Введение в молекулу 42649, 43043, 43237—43241. Изотопные эффекты 42272, 42273, 42323, 42346, 42347, 42356, 42485, 42691. Изотопный обмен 42645, 42646, 42917. Измерение активности 43599, 43623. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 42618, 42640, 42648, 42653, 42655, 42684. 42931; в физич. процессах 42425, 42526; в биохимии 13131—13139 Бх, 13153Бх, 13303Бх, 13306Бх, 13326Бх, 13373Бх, 13428Бх, 13429Бх, 13455Бх, 13472Бх, 13571Бх, 13611Бх, 13633Бх, 13643Бх, 13653Бх, 13685Бх, 13697Бх, 13731Бх, 13737Бх, 13748Бх, 13749Бх, 13767Бх, 13774Бх, 13804Бх, 13811—13813Бх, 13827Бх, 13840—13842Бх, 13849Бх, 13854Бх, 14034—14037Бх; в пром-сти 43477, 43496, 43728, 43729, 43804, 43869, 45667. Изотопы в геохимии 42947, 42948, 42950, 42591, 42953, 42954, 42956, 42959, 43016, 43041. Др. вопр. 42410, 42967, 42889, 43421, 43604, 45763, 45816, 45817

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

42565. К квантовотеоретическому обоснованию классической физики. II. Статистическая механика и термодинамика. Кюммель (Zur quantentheoretischen Begründung der klassischen Physik. II.— Statistische Mechanik und Thermodinamik. Kümmel H.), Nuovo cimento, 1955, **2**, № 5, 877—897 (нем.; рез. итал.)

На основе результатов сообщения I (РЖХим, 1956, 6281) дано квантовотеоретич. обоснование статистики и термодинамики как обратимых, так и необратимых процессов. Показано, в частности, что классич. понятия фазового пространства, распределения скоростей и пр. могут быть получены на основе представлений микроскопич. физики. Таким образом, макрофизика (для не слишком низких т-р) обоснована с точки зрения микрофизики. В. Ц.

42566. Термодинамическое обоснование квантовой механики (дополнение к одноименной работе). Ланде (Thermodynamische Begründung der Quantenmechanik (Nachtrag zu der Arbeit des gleichen Titels). Landé Alfred), Naturvissenschaften, 1954, **41**, № 22, 524—525 (нем.)

В работе автора (РЖХим, 1955, 51428) возможность существования только симметричной или антисимметричной Ψ-функции (статистики Бозе и Ферми) выводилась из формального требования непрерывности класса симметрии при присоединении новых частиц к системе из двух частиц. Предлагается заменить это более физ. требованием, чтобы вероятность конфигурации из N одинаковых частиц не менялась при перестановке частиц; очевидно, симметрия $|\Psi|^2$ имеет место только для симметричной или антисимметричной Ψ, но не для остальных $N! - 2$ возможных несимметричных взаимодействий. Термодинамически это можно вывести из принципа Нернста, который требует, чтобы состояния с наименьшей энергией были невырождены, в то время как можно показать, что $N!-2$ несимметричных взаимодействия все вырождены. Формальные правила перестановки и соответствующую им замену импульсов дифференцированием по сопряженным координатам можно также вывести из нового физ. определения канонич. сопряженности (РЖХим, 1956, 35260). В. У.

42567. О центрифуговании. Версхаффелт (Sur la centrifugation. Verschaffelt J. E.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1955, **41**, № 7, 709—717 (франц.)

Обсуждается поведение многокомпонентной текучей системы во вращающейся системе координат в рамках термодинамики необратимых процессов. В. Ц.

42568. О необратимости динамических систем. Такэта (力學系の非可逆性について. 竹田愛郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 86, 1—11 (япон.; рез. англ.)

Обсуждаются вопросы необратимости динамич. системы со многими степенями свободы. Рассматривается упрощенная модель одномерного ряда частиц, описывающего в фазовом пространстве скручивающуюся спираль; методом произвольных функций, предложенных для исследования таких систем Пуанкаре, показано динамически, что такая система стремится к состоянию равновесия. Исследуются также системы с конечным числом степеней свободы и физ. смысл полученных результатов. В. Ц.

42569. Попытки применения расчетных методов статистической механики к неравновесному тепловому состоянию (явления переноса). Классическая газовая динамика. II. Общие соображения (продолжение). Кога (非平衡狀態(輸送現象を伴う狀態)に統計力學の方法を適用する試み.(古典力學的氣體について. II.)一般的な考え. 古賀豊城), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 60, 19—27 (япон).

Рассматриваются неопубликованные критические замечания, высказанные по поводу работы автора (сообщение I, Буссейрон кэнкю, 1952, 54, 15) по расчету неравновесных состояний. Л. Л.

42570. Термодинамический анализ жизненных процессов. I. Термодинамика неустановившихся про-

цессов. II. О принципе максимума в неустановившихся процессах. III. Математический анализ метаболизма. Сугита (Thermodynamical analysis of life. I. Thermodynamics of transient phenomena. II. Onthe maximum principle of transient phenomena. III. Mathematical analysis of metabolism. Sugita Motoyosi), J. Phys. Soc. Japan, 1953, **8**, № 6, 697—703, 704—709, 709—713 (англ.)

I. Рассматривается квазихим. р-ция типа $\Sigma\nu_{js}A_j \to \Sigma_{ks}A_k$, скорость которой $\dot{q}_s$. Если G — свободная энергия системы, а n_i и μ_i — функция распределения и хим. потенциал компонента A_i, то $\dot{G} = \Sigma\mu_i\dot{n}_i = -\Sigma_s(\Sigma_j\nu_{js}\mu_j - \Sigma\nu_{ks}\mu_k)\dot{q}_s$. В неустановившемся состоянии значения некоторых $\dot{q}_s$ очень малы; эти $\dot{q}_s$ названы «вторыми координатами»; при этом $\Sigma\nu_{js}\mu_j - \Sigma\nu_{ks}\mu_k = 0$; последнее выражение представляет обобщение условия локального равновесия. В выражении для $\dot{G}$ соответствующими членами можно пренебречь. Конечные числа $\dot{q}_s$, которыми пренебречь нельзя, названы «первыми координатами». Изменение состояния, выражаемое конечными параметрами, названо «обобщенным квазистатическим»; предполагается, что живые системы находятся в таком состоянии. Выражение $(\Sigma\nu_{js}\mu_j - \Sigma\nu_{ks}\mu_k)\dot{q}_s$, где $\dot{q}_s$ — первая координата, дает тепло виртуальных источников тепла. Термодинамика не может быть применена к первым координатам, но можно предположить эмпирич. зависимость между $\dot{q}_s$ и «полем термодинамич. потенциалов», которое можно ввести термодинамически.

II. Прослежено приложение к ряду вопросов механики, электродинамики и статистич. механики принципа наименьшего рассеяния энергии Рэлея в духе развитого в сообщении I метода. Предположено обоснование, обобщение и развитие (особенно в применении к биофизике) этого принципа в форме принципа предпочтимости, при неустановившемся процессе, пути с наибольшей скоростью этого процесса. Показано, что последнее может быть формулировано в виде $\dot{q}_s = 0$, $\Delta\mu_s = 0$, что означает требование равновесия для вторых координат $\dot{q}_s$ (введенных в сообщении I). Ввиду большой важности этого принципа его, по мнению автора, можно назвать четвертым законом термодинамики.

III. Живой организм трактуется как открытая термодинамич. система, обменивающаяся в-вом со своим окружением. Если Z_1 и Z_2 — свободная энергия поступающих и выделяемых в-в, то изменение свободной энергии организма $\dot{G}_k = Z_1 - Z_2 - D$, где D — свободная энергия, идущая на поддержание жизни и выполнение внешних работ W. Если G_a — свободная энергия внешней системы, то $Z_1 - Z_2 = -\dot{G}_a$, и тогда второе начало термодинамики дает $\dot{G}_a + \dot{G}_k = -D < 0$. С другой стороны, анализ баланса энергии в организме позволяет записать основное ур-ние метаболизма: $\dot{G}_k = R - D_r$, где R — возмещение свободной энергии организмом вследствие анаболизма, D_r — ее убыль вследствие катаболизма, причем $R = Z_1 - Z_2 - W - D_f$ и $D_r = D - W - D_f$, где D_f — потеря энергии в организме. Обсуждаются частные случаи $R = 0$ и $\dot{G}_k^{\bullet} = 0$. В. У.

42571. Метаболический кругооборот и поддержание нижнего уровня энтропии. Сугита (The metabolic turnover and the maintenance of the low entropy level. Sugita Motoyosi), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 4, 316—317 (англ.)

В дополнение к предыдущей работе автора (см. пред. реф.), где рассматривался кругооборот свободной энергии при метаболизме, рассмотрен кругооборот энтропии и энтальпии; получены аналогичные соотношения. Кратко обсуждаются изменения энтропии, вызываемые процессами анаболизма и катаболизма. В. У.

42572. Исследование спектра системы многих частиц методом квантового кинетического уравнения. Силин В. П., Тр. физ. ин-та АН СССР, 1955, **6**, 199—268.

Рассмотрены некоторые основные свойства квантовой функции распределения (матрицы плотности в смешанном представлении, являющейся функцией координат и импульсов). Из квантового кинетич. ур-ния получено дисперсионное ур-ние, связывающее частоту и декремент затухания с волновым вектором; найдены его решения для систем Бозе- и Ферми-частиц при $T = 0$. В. Ц.

42573. Статистическая сумма для взаимодействующих частиц Бозе — Эйнштейна. Батлер, Фридман (Partition function for a system of interacting Bose — Einstein particles. Butler S. T., Friedman M. H.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 287—293 (англ.)

Предложен новый метод вычисления статистич. суммы системы Бозе-частиц, дающий возможность при известном виде взаимодействия частиц находить эту сумму последовательными приближениями к более низким т-рам. При этом нулевому приближению соответствует идеальный газ. В качестве примера рассмотрен He^4 при т-рах $\sim$ несколько градусов. А. З.

42574. Конденсация неидеального газа Бозе — Эйнштейна. Фридман, Батлер (Bose — Einstein condensation of an imperfect gas. Friedman M. H., Butler S. T.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 294—299 (англ.)

Приближенно вычисляется статистич. сумма, полученная ранее (см. пред. реф.). Получена и сравнена с опытом C_v для жидкого He; λ-точка оказывается немного выше эксперим., но значительно ниже, чем для идеального газа. Ниже точки λ-перехода C_v уменьшается по закону T^6, а при $T \leqslant 1{,}2$ — приблизительно по $T^3/_2$. Последнее относится к области столь малых т-р, при которых длина тепловой волны превосходит расстояние между частицами; при этом излагаемая теория неприменима. А. З.

42575. Связь функций атомного распределения с некоторыми термодинамическими величинами двойных смесей. Рузин Ф. В., Науч. зап. Днепропетр. ун-та, 1953, **41**, 51—63

Исходя из канонич. распределения и используя функции атомного распределения Боголюбова, автор получает выражение для среднего значения потенциальной энергии взаимодействия в двухкомпонентной системе, которое для частного случая чистой жидкости дает ф-лу Борна — Грина. Далее получено ур-ние состояния двойной смеси; из него сразу получается ур-ние состояния Боголюбова для однокомпонентной системы. Выведена также ф-ла для относительной флюктуации плотности в бинарной смеси. Автор указывает, что развитый в данной работе метод может быть распространен на многокомпонентные системы. В. У.

42576. Адиабатические превращения конечной амплитуды. Бордони (Transformazioni adiabatiche di ampiezza finita. Bordoni Piero Giorgio), Ricerca scient. 1953, **23**, № 9, 1569—1578 (итал.)

42577. Простой вывод закона действующих масс. Моносзон А. М., Тр. Моск. автомоб.-дор. ин-та, 1955, **17**, 109—110

Предложен простой вывод закона действующих масс на основе законов идеальных газов, гипсометрической ф-лы и второго закона термодинамики. Г. Б.

42578. **Работа газа при расширении и уравнение Пуассона на основе кинетической теории газов. Балтак** (Lucrul mecanic produs de un gaz în destindere și relația lui Posson, bazate pe teoria cinetică a gazelor. Baltac Alexandru), Gaz mat. şi. fiz., 1955, **A7**, №7, 333—343 (рум.; рез. русс., франц.)

Анализируя в рамках кинетич. теории газов условия, при которых работа L выражается ф-лой $L = \int_{V_B}^{V_A} pdV$, автор показывает, что из этого соотношения в случае обратимого адиабатич. процесса вытекает ур-ние Пуассона $pV = \text{const}$. Указывается на необходимость различать понятия «совершенный газ» (молекулы которого лишены собственных размеров) и «идеальный газ», для которого возможно $i>3$ степеней свободы. В ур-нии политропы $pV^k=\text{const}$ $k>\gamma$ при любом осуществимом адиабатическом сжатии. В. Ц.

42579. **По поводу третьего начала термодинамики. Мостовский** (Rozmazania na temat trzeciej zasady termodynamiki. Mostowski Ignacy), Zesz. nauk. Politechn. łodzkiej, 1955, № 7, 3—50 (польск.; рез. русс., англ.)

Рассматриваются различные вопросы, связанные с началами термодинамики. В. Ц.

42580. **Теплоемкость при низкой температуре и энтропия при 298,16°К анальцита. Кинг** (Low temperature heat capacity and entropy at 298.16° K of analcite. King E. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2191—2193 (англ.)

С помощью ранее описанной аппаратуры (Kelley K. K., Naylor B. F., Shomate C. H., U. S. Bur. Mines Techn. Paper, 1946, 686) измерена изобарная теплоемкость C_p анальцита $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ в интервале 53,42—296,21°K, равная 50,17 *кал/моль·град*. Экстраполяция ниже 51° K произведена по описанному ранее методу (Kelley K. K. и др. J. Phys. Chem., 1929, **33**, 1802). Вычислено значение $S^\circ_{298,16} = 56,0 \pm 0,6$ энтр. ед. М. К.

42581. **Теплоемкость четырехфтористого урана от 5 до 300° K. Осборн, Уэструм, Лор** (The heat capacity of uranium tetrafluoride from 5 to 300° K. Osborne Darrell W., Westrum Edgar F., Jr., Lohr Harold R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2737—2739 (англ.)

Теплоемкость UF_4, полученного двукратной перегонкой стандартного образца в высоком вакууме, определена в адиабатном калориметре (РЖХим, 1955, 23240) в интервале т-р от 5 до 300°K и обнаружено, что она расходится с результатами прежних измерений (Brickwedde F. G. и др., J. Chem. Phys., 1948, **16**, 429). Значения C_p, $H^\circ - H^\circ_5$ и $S^\circ - S^\circ_5$ при 298,16° K равны соответственно $27,73 \pm 0,03$ *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$, 5389 ± 6 *кал·моль*$^{-1}$ и $36,13 \pm 0,04$ энтр. ед. Новые данные позволяют лучше оценить магнитную энтропию выше 5°K (при 298,16°K магнитная энтропия равна 2,98 энтр. ед.) и допускают вероятность термич. аномалии ниже 5°K. Ю. Т.

42582. **Термодинамические свойства галоидопроизводных этана и этилена. Мирс, Стал, Орфео, Шейр, Томпсон, Мак-Канн** (Thermodynamic properties of halogenated ethanes and ethylenes. Mears Whitney H., Stahl Richard F., Orfeo S. Robert, Shair Robert C., Kells Lyman F., Thompson Walter, McCann Harold), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 7, 1449—1454 (англ.)

Исследованы CH_3CHF_2 (I), CH_3CF_2Cl (II), CH_3CF_3 (III), CF_3CFCl_2 (IV), $CH_2 = CF_2$ (V), $CHCl = CF_2$ (VI). Измерены давления газа как функции т-ры при разных объемах; из полученных данных вычислены константы ур-ния состояния Битти — Бриджмена, которому они хорошо удовлетворяют. В случае V это ур-ние описывает и жидкость, для которой также получены эксперим. изохоры. Измерены давления насыщ. паров при разных т-рах. Приведены $P - T$-кривые равновесия жидкость — газ. Эксперим. данные удовлетворяют ур-нию $\lg P = A - (B/T)$; для VI необходим добавочный член $- C/T^2$. Приведены значения констант A, B и C, а также нормальные точки кипения. Измерены плотности жидкости при разных т-рах: I от —41,4 до +79,9°; II от —40,9 до +126,0°; III от 25,3 до 64,6°; IV от —44,4 до +128,2°; V от —44,4 до +275°; VI от —47,9 до +84,1°. Вычислены коэфф. ур-ния $A - B \cdot 10^{-3}\, t^\circ$ «прямолинейного диаметра» и найдены крит. плотности, которые приводятся вместе с крит. т-рами и давлениями. Измерены вязкости I от —30,6 до 60°, II от — 30,9 до 60,0° и IV от 18,5 до 70,1°. Вычислена и табулирована температурная зависимость теплот испарения, энтальпии жидкости, насыщ. пара и идеального газа. В. У.

42583. **Некоторые физико-химические свойства 3,4-диметилфенола. Егер, Бирош, Эрдёш** (Einige physikalisch-chemische Eigenschaften des 3,4-Dimethylphenols. Jäger L., Biroš J., Erdös E.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 2, 376—380 (нем., резюме русс.)

См. РЖХим, 1956, 6374.

42584. **Воздействие хлора и его соединений на металлы и окислы металлов. Доманский** (Działanie chloru i związków chlorowych na metale i ich tlenki. Domański Władysław), Arch. gorn. i hutn., 1955, **3**, № 3, 401—435 (польск.; рез. русск., англ.)

На основании литературных данных рассчитаны изменения свободной энергии р-ций: $2/y M_{(k)} + Cl_2 = 2/y\, MCl_{y(k)}$; $1/y M_2O_{y(k)} + Cl_2 = 2/y\, MCl_{y(k)} + {}^1/_2 O_2$; ${}^1/y M_2O_{y(k)} + 2HCl = 2/y\, MCl_{y(k)} + H_2O$, где M — Li, Na, K, Ca, Mg, Al, Tl, Zn, Cd, Pb, Fe^{2+}, Sn^{2+}, Cu^+, Ag, Sb^{3+}, Hg^{2+} в интервале т-р 298,1 — 1500°K (индекс (k) означает конденсированное состояние). Проведен термодинамич. расчет процесса обесцинкивания расплавленного свинца с помощью хлора, применяемый при рафинировании свинца. Полученные результаты согласуются с опытными данными. Н. П.

42585. **Теплота и свободная энергия образования и парообразования сульфида олова. Ричардс** (The heat and free energy of formation and vaporization of stannous sulphide. Richards A. W.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 9, 1193—1197 (англ.)

Измерены давления пара твердого SnS в температурной области 950—1075°K; эксперим. результаты выражены ур-нием $\lg p = -10\,470/T + 7,088$ ($\pm 0,02$). Отсюда для парообразования $\Delta H_{1000} = 47,9 \pm 1,0$ *ккал/моль* и $\Delta S^\circ = 32,4 \pm 1,0$ энтр. ед. Используя значения для газа $S^\circ_{298} = 57,9 \pm 0,3$ и $S^\circ_{1000} = 68,36 \pm 0,3$, автор получил для SnS (тв.) $S^\circ_{298} = 19,4 \pm 1,0$ энтр. ед. Изучено равновесие SnS (тв.) + H_2 (газ) = Sn (ж) + H_2S (газ) при этих же т-рах и найдено, что в ур-ниях $\Delta H = -RT \ln K + f(T)$ и $\Delta G^\circ (\pm 330) = 18{,}035 - f(T)$ $f(T) = 8{,}87T - 6{,}1T\,[1000/T + \ln (T/1000) - 1]$, причем в области 770 — 950° K можно принять $\lg K = -3960/T + 1{,}939$ (приводится график); для ΔH приводится таблица. Используя известные значения ΔH и ΔS° для равновесия Sn (тв.) + H_2S (газ) = SnS (тв.) + H_2 (газ) при 298° K, автор на-

ходит $\Delta G^{\circ}_{298} = -16{,}32 \pm 0{,}70$ *ккал / моль* и для р-ции Sn (тв.) + S (ромбич.) = SnS (тв.) $\Delta H_{298} = -24{,}34 \pm 1{,}10$ *ккал / моль* и $\Delta G^{\circ}_{298} = -24{,}19 \pm 0{,}70$ *ккал/моль*. Эти результаты сравниваются с данными Судо (Sudo, Sci. Rep. Tohoku., 1951, A3, 187). В. У.

42586. Теплота образования и энтропия четыреххлористого титана из данных исследования равновесия: TiO_2(тв.) + 4HCl (газ) = $TiCl_4$ (газ) + $2H_2O$ (газ). Фарбер, Дарнелл (Heat of formation and entropy of titanium tetrachloride from an investigation of the equilibrium: TiO_2 (s) + 4HCl (g) = $TiCl_4$(g) + $2H_2O$(g). Farber Milton, Darnell A. J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1460—1463 (англ.)

В интервале 800—1400°K при давлении HCl 1 *атм* поточным методом изучено равновесие TiO_2 (рутил) + 4HCl (газ) = $TiCl_4$ (газ) + $2H_2O$ (газ) (1). Рутил получен нагреванием анатаза при 1050° K в течение 3 час.; полнота перехода подтверждена рентгенографически. Показано, что не происходит образования оксихлоридов титана ни при р-ции (1), ни при пропускании $TiCl_4$ над TiO_2 при 1122° K, ни при р-ции $TiO_2 + 2Cl_2 = TiCl_4 + O_2$. Теплота р-ции (1) 12,9 *ккал / моль*, откуда $\Delta H_{298°K}(TiCl_4)$ (газ) = (182,9 ± 0,5) *ккал / моль*, $\Delta H_{298°K}(TiCl_4)$(жидк.) = —(192,5 ± 0,5) *ккал / моль* и $S_{1100°K}(TiCl_4)$ (газ.) = 124 энтр. ед. Л. Р.

42587. Термодинамические свойства некоторых газообразных соединений галогенов. Эванс, Мансон, Уагман (Thermodynamic properties of some gaseous halogen compounds. Evans William H., Munson Thomas R., Wagman Donald D.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **55**, № 3, 147—164 (англ.)

По литературным данным рассчитаны $(F^{\circ} - H^{\circ}_0)/T$, $(H^{\circ} - H^{\circ}_0)/T$, S, $(H^{\circ} - H^{\circ}_0)$, C°_p, теплота образования (ΔHf°), свободная энергия образования (ΔFf°) и логарифм константы равновесия образования ($\lg Kf$). Значения даются через 100, 250° от 0°K до высоких т-р для F, F_2. F_2O, Cl, Cl_2, ClO_2, Cl_2O, ClF, ClF_3, Br, Br_2, BrF, BrF_5, BrCl, J, J_2, JF, JF_6, JF_7, JCl и JBr. Библ. 128 назв. В. В.

42588. Диаграммы lgp, *W* для CO и O_2. Кеезом, Бейл, Ерланд (Les diagrammes log *p*, *W* du monoxyde de carbone et de l'oxygéne. Keesom W. H., Bijl A., Ierland J. F. A. A. van), Appl. Scient. Rev., 1955, **A5**, № 5, 349—358 (франц.)

Пользуясь литературными данными, авторы построили диаграммы lg *p* — энтальпия для CO в интервале т-р от — 205 до + 200° и давл. 0,15 — 300 *атм*, для O_2 в интервале т-р от — 200 до + 200° и давл. 0,11—300 *атм*. Подробно изложен ход вычислений. Г. Б.

42589. Сульфат кадмия и его гидраты. Теплоемкости и теплоты гидратации. Применение третьего закона термодинамики. Пападопулос, Гиок (Cadmium sulfate and its hydrates. Heat capacities and heats of hydration application of the third law of thermodynamics. Papadopoulos M. N., Giauque W. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2740—2744 англ.)

Измерен теплоемкости $CdSO_4$ (I), $CdSO_4 \cdot H_2O$ (II) и $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ (III) в интервале 15—315° K. Экстраполяция до 0° K производилась по Дебаю. Значения энтропии $S_{298,16}$ (энтр. ед.) составляют I 29,41 II 36,82 и III 54,89. Значения C°_{p298} равны I 23,81. II 32,16, III 50,97. Значения C°, S°, $(H^{\circ} - H^{\circ}_0)/T$ и $-(F^{\circ} - H^{\circ}_0)/T$ табулированы в интервале 15—320° K. Теплота растворения (*кал / моль*) в 400 молях H_2O: I —10977 ± 2 II —6095 ± 5 и III — 2899 ± 1. Для р-ции $CdSO_4 \cdot H_2O_{тв} + {}^5/_3H_2O_{ж} = CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O_{тв}$ $\Delta H_{298,16} = -3196$ *кал / моль*. Для р-ции $CdSO_4 \cdot H_2O_{тв} + {}^5/_3H_2O_{газ} = CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O_{тв}$ $\Delta H_{298,16} = -20729$ *кал/моль*, что хорошо согласуется со значением 20738, полученным по третьему закону термодинамики. Теплота р-ции $CdSO_{4\,тв} + H_2O_{газ} = CdSO_4 \cdot H_2O_{тв}$ $\Delta H_{298,16} = -15402$ *кал / моль* удовлетворительно подтверждает величину, полученную ранее (Ishikawa F., Murooka H., Sci. Repts. Tokoku Imp. Univ., 1933, **22**, 138), — $\Delta H_{298,16} = -15451$ *кал / моль*. Такое согласование указывает, что энтропия I, II и III стремится к нулю при предельно низких т-рах. Л. Р.

42590. Термохимические исследования фторзамещенных углеводородов. Теплота образования CF_4, C_2F_4, C_3F_6, димера и полимера C_2F_4. Дус (Thermochemical studies on fluorocarbons. Heat of formation of CF_4, C_2F_4, C_3F_6, C_2F_4 dimer, and C_2F_4 polymer. Duus. H. C.), Industr. and. Engng Chem., 1955, **47**, № 7, 1445—1449 (англ.)

Измерена теплота , выделяющаяся в р-циях разложения со взрывом C_2F_4(I): $C_2F_4 \rightarrow C + CF_4$; гидрогенизации I: $C_2F_4 + H_2 \rightarrow 2C + 4HF$ и сгорания I, дающего 2 рода продуктов: $C_2F_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + CF_4$ и $C_2F_4 + O_2 \rightarrow 2COF_2$. Р-ция сгорания является общей для I, гексафторопропена (II), октафторциклобутана (III), полимера C_2F_4 (IV) (тефлона). При сочетании результатов этих измерений с известными данными для HF и CO_2, вычислена теплота образования (в *ккал/моль*) CF_4 212,7; I 151,3; II 257,8; III 352,0 и IV 199,9. Используя данные Ли (Li, S.-W., J. Chinese Chem. Soc., 1944, **11**, 14), по равновесию р-ции CO_2 (газ) + CF_4 (газ) → $2COF_2$ (газ), определена теплота образования COF_2 : 166,6 *ккал/моль*. Ю. Т.

42591. Теплота образования двуокиси и трехокиси молибдена. Стаскевич, Таккер, Снайдер (The heat of formation of molybdenum dioxide and molybdenum trioxide. Staskiewicz Bernard A. Tucker James R., Snyder Paul E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 2987—2989 (англ.)

Вследствие расхождения данных по теплотам образования MoO_2 (I) и MoO_3 (II) определены сожжением в ранее описанной бомбе (Snyder P. E., Seltz H., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 683) теплоты сгорания Mo и I. Для сожжения использовалась молибденовая проволока (99,98% Mo); I приготовлялся восстановлением II водородом. При сожжении Mo в кислороде (40 *ата*; 300, 36°K) только 80% Mo переходило в II, остальное кол-во окислялось до I. При сожжении I выход II не превышал 70%, остальное кол-во I оставалось неизменным. Ввиду неполного окисления в обоих случаях кол-во присутствовавшего I определялось окислением содержимого бомбы в трубчатой печи при 450° в токе чистого O_2. Из полученных данных определены теплоты р-ций (инт. *кдж*): $Mo + {}^3/_2O_2 = MoO_3$, $\Delta H_{298,16} = -744{,}65 \pm 0{,}40$; $MoO_2 \pm {}^1/_2O_2 = MoO_3$, $\Delta H_{298,16} = -155{,}30 \pm 0{,}127$; $Mo + O_2 = MoO_2$, $\Delta H_{298,16} = -589{,}36 \pm 0{,}53$. Л. Р.

42592. Изучение теплоты образования твердых растворов RbCl — RbBr и NaCl — NaBr в дифференциальном калориметре. Хови (Differential calorimetric studies on the heat of formation of RbCl — RbBr and NaCl — NaBr solid solutions. Hovi Väinö), Suomalais. tiedeakat. toimituks., 1955, sar. **A1**, № 190, 8 p.) (англ.)

В дифференциальном калориметре, описанном ранее (Ann. Acad. Scient. Fenn., 1948, **A1**, № 55), определены теплоты образования некоторых твердых р-ров RbCl

(I) — RbBr (II) и NaCl (III) — NaBr (IV). Из-за разложения II вблизи точки плавления и чувствительности I и II к атмосферной влаге смешанные кристаллы I и II приготовлялись длительным отжигом механич. смеси солей при т-ре ниже т-ры плавления II или сплавлением компонентов в тщательно эвакуированной кварцевой трубке. Теплота образования твердых р-ров (u) для кристаллов I—II состава 1 : 1, приготовленных отжигом, составляет 159 *кал/моль*, для твердых р-ров, полученных сплавлением $u = 190$ *кал/моль*; для кристаллов III—IV состава 1 : 1, полученных сплавлением с последующим отжигом, $u = 377$ *кал/моль*. Полученные величины находятся в хорошем согласовании с теоретич. значениями u, полученными автором из статистич. теории (Wasastjerna J., Soc. Scient. Fenn., Comment. Phys.—Math., 1948, **XIV**, № 3,7; 1949, **XV**, № 3). Ю. Т.

42593. Графики пересчета (номограмма № 28). Расчет равновесия при испарении. Орличек (Graphische Umrechnungsbilder (Nomogramm Nr. 28). Die Berechnung des Verdampfungsgleichgewichtes. Orlicek A. F.), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1955, 9, № 2, 36—37 (нем.)

Приводится номограмма для расчета констант равновесия $K = y/x$, где y и x — содержание в-ва в паре и жидкости, составленная для 18 углеводородов с числом углеродных атомов от 1 до 14. Предыдущую номограмму см. РЖХим 1955, 52701 В. К.

42594. Давление пара и теплота испарения бензола. Готсхал, Корвезе (Vapour pressures and heats of vaporization of benzene. Gottschal A. J., Korvezee A. E.), Recueil trav. chim., 1953, **72**, № 9-10, 931—932 (англ.)

Несколько уточняющих замечаний к опубликованной ранее работе (РЖХим, 1954, 35635). Показано, что при пользовании ур-нием $\lg p = a - b/(t + c)$ максимальное расхождение расчета с экспериментом (см. ссылку выше, а также РЖХим, 1953, 6154) для интервала 20—80° не превышает 0,11 *мм* рт. ст. (вблизи 60°). С. Б.

42595. Давление пара метанола. Дивер, Финч, Грунвальд (The vapour pressure of methanol. Dever David F., Finch Arthur, Grunwald Ernest), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 7, 668—669 (англ.)

Статическим методом в интервале 13,88—34,11° (39 точек) измерено давление насыщ. пара метанола (I). I подвергался предварительному обезвоживанию и разгонке на 30-тарельчатой ректификационной колонке; $t_{кип} = 64{,}7°$; $n_D^{25°} = 1{,}3267$; содержание воды $< 0{,}03\%$. Точность измерения давления $\pm 0{,}03$ *мм* рт. ст., т-ры $\pm 0{,}005°$. Авторы указывают три основных источника ошибок при пользовании статич. методом: 1) преждевременная конденсация паров; 2) растворение газа в образце; 3) загрязнения, попадающие с вакуумной смазкой, и излагают способы их устранения. Точность прибора проверялась путем измерения в нем давления пара воды в интервале 25—35°. Среднее отклонение эксперим. данных от литературных составляет для воды 0,17%, для I 0,25%. Для проверки полученных результатов по ур-нию Клаузиуса—Клапейрона были вычислены значения $d\ln p \,/\, d(1/T)$. Мольная теплота испарения рассчитывалась из эмпирич. ур-ния (Fiock E. F. и др., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1931, **6**, 881), изменение мольного объема — из вириальных коэффициентов паров I и плотности I в жидком состоянии. Для интервала 15—65° с погрешностью $\leqslant 0{,}02\%$ справедливо эмпирич. ур-ние $d\ln p/d\,(1/T) = 5472 - 2{,}9440\,T$, откуда $\lg p_{атм} = 14{,}47865 - 2376{,}4\,T - 2{,}9440\ \lg T$. Экстраполяцией до $p = 1$ *атм* найдена т-ра кипения I = 64,67°, что хорошо совпадает с наиболее надежными литературными данными (64,65°). Полученные результаты на 2—4% выше опубликованных ранее. С. Б.

42596. Исследование равновесия жидкость — пар в системе аргон — кислород. Фастовский В. Г., Петровский Ю. В., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 7, 1311—1317

Описаны установка и методика. Изучено фазовое равновесие жидкость — пар в системе аргон — кислород при давл. 1,2; 1,5; 1,7; 2,0 *атм*. Получены данные о равновесных составах жидкости и пара и соответствующих им т-рах для шести различных смесей, построена зависимость т-ры кипения от состава жидкости. Опытные данные о составе равновесного пара находятся в хорошем согласии с расчетными значениями, что делает возможным применение ур-ния ван-Лаара. Коэфф. ур-ния ван-Лаара приведены для четырех исследованных давлений. Полученные данные позволяют уточнить необходимое число тарелок в ректификационной колонне. С. З.

42597. Некоторые физико-химические константы тяжелокислородной воды. Жаворонков Н. М., Уваров О. В., Севрюгова Н. Н. В сб.: Применение меченых атомов в аналитической химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 223—233

Коэффициент относительной летучести ($\alpha = N_1 / N_2 : n_1/n_2$, где N и n — доли компонентов соответственно в жидкой и газовой фазах) системы $H_2O^{16} - H_2O^{18}$ в интервале 20—92° определяется методом испарения до равновесного состава паров в приборе Отмера (Otmer D., Ind. Engng Chem., 1932, 4, 232) и методом выпаривания большого (500 *мл*) объема воды (предварительно обогащенной H_2O^{18} до 1,1—1,4 мол.%) до небольшого остатка (30—60 *мл*) с расчетом по ф-ле: $N^\alpha / (1 - N) = V^{\alpha - 1} N_0^\alpha / (1 - N_0)$, где $V = V_0 / V_k$ — отношение начального кол-ва жидкости к остатку; N_0 и N — содержание тяжелого компонента в исходном материале и в остатке; $(1 - N_0)$ и $(1 - N)$ — содержание легкого компонента в исходном материале и в остатке. Оба метода дают хорошую сходимость. Обогащенная H_2O^{18} получалась ректификацией природной воды в насадочных колонках с последующим удалением дейтерия разложением воды железо-паровым способом. Приведена схема установки. $\lg \alpha = 3{,}4492 / T - 0{,}00781$. Значения α близки к литературным данным. Из значений α рассчитаны разность теплот испарения $\lambda_{H_2O^{16}} - \lambda_{H_2O^{18}} = 5{,}8$ *ккал / моль* при 100° и давление пара в интервале 15—100°; т-ра кипения $H_2O^{18} = 100{,}09^{\circ}_{2}$. Э. Ч.

42598. Давление пара растворов азотной кислоты. Часть I. Новые азеотропы в системе вода — азотный ангидрид. Ллойд, Уайатт (The vapour pressures of nitric acid solutions. Part I. New azeotropes in the water — dinitrogen pentoxide system. Lloyd L., Wyatt P. A. H.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2248—2252 (англ.)

Давление пара системы вода — азотный ангидрид (I), содержащей от 62 до 90 вес.% I, было измерено статич. методом при т-рах —10, 0, +10 и +20°. Подробно описана конструкция прибора и методика измерений. Данные по давлению пара и составу паровой фазы указывают на существование двух азеотропов: 1-й (с максимумом давления) близок по составу к HNO_3, 2-й (с минимумом давления) содержит от 87 до 88% I. При увеличении т-ры минимум давления пара смещается в сторону чистой HNO_3. Авторы полагают, что существование минимума давления является следствием значительной ионизации I в разб. р-рах. Л. Б.

42599. Равновесное давление паров воды над водными растворами серной кислоты. Варламов М. Л., Науч. зап. Одесск. Политехн. ин-та, 1955, 2, № 1, 67—80

Произведен критич. анализ эксперим. данных по равновесному давлению паров H_2O над р-рами H_2SO_4 (I). Отмечается, что водн. р-ры I следует разбить на две группы: для р-ров с конц-ией C ниже 64,5% давление паров H_2O описывается ф-лой $P = 10^{A_1}$, где $A_1 = (0{,}972 + 0{,}002C)\lg p - 0{,}000515\cdot C^2 + 0{,}01864\cdot C - 0{,}2235$, p — равновесное давление насыщ. водяного пара над водой при т-ре, при которой определяется давление пара над р-ром I; для $C \geqslant 64{,}5\%$ $P = 10^{A_2}$, где $A_2 = (0{,}021\cdot C - 0{,}3)\lg p - 0{,}004036\cdot C^2 + 0{,}48\cdot C - 15{,}43$. В последней области эксперим. данные плохо совпадают между собой. Рассчитанные величины для т-ры кипения и теплоты парообразования H_2O из р-ров I удовлетворительно согласуются с опытом. Найдено, что величина P связана с вязкостью р-ров η; в координатах $\lg P - \lg \eta$ эта зависимость выражается прямой линией. В. Ф.

42600. **О влиянии присадок солей на равновесие пар—жидкость водной муравьиной кислоты. Гийе, Гийе, Йонсен** (Über den Einfluss von Salzzusätzen auf das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht wässeriger Amerisensäure. Guyer A., Guyer A., Jr. Johnsen B., Karth), Helv chim. acta, 1955, 38, № 4, 946—954 (нем.)

Изучено влияние присадок солей, употребляемых для полного разделения в-в, образующих азеотропные смеси. Измерена зависимость содержания HCOOH в паре ν от содержания HCOOH в жидкости n (результаты приводятся в виде графиков). Присадка $CaCl_2$ и $MgCl_2$ повышает относительную летучесть к-ты при всех n. При увеличении содержания соли конц-ия к-ты в азеотропной смеси убывает; при $f = 2{,}4$ для $CaCl_2$ и $f = 3$ и 2,4 для $MgCl_2$ (f = вес. % H_2O/вес. % соли) азеотропная точка отсутствует. Влияние NaCl невелико, причем до $n = 68\%$ присадка повышает, а выше 68% понижает летучесть к-ты. Присадка сульфатов ($CaSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ и Na_2SO_4) до $n \approx 50$ вес. % не оказывает никакого влияния, при $n \approx 50$ вес. % влияет очень слабо (в сторону понижения ν). Присадка $Ca(HCO_2)_2$ и $Mg(HCO_2)_2$ не влияет на ν при всех n. Присадка $NaHCO_2$ (ее конц-ия измерялась по отношению ко всей жидкости) понижает ν и отодвигает азеотропную точку к более высоким n; при 36,5 вес. % $NaHCO_2$ азеотропная точка отсутствует. В. У.

42601. **Равновесие пар — жидкость в тройной системе бензол — циклогексан — нитрометан и в трех двойных системах. Уэк, Хант** (Vapor-liquid equilibria the ternary system benzene—cyclohexane—nitromethane and the three binaries. Weck H. I., Hunt Herschel), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 12. 2521—2523 (англ.)

Равновесие пар — жидкость в системах бензол (I) — циклогексан (II), 1-нитрометан (III), I — II и I—III при давл 760 ± 0,9 *мм* изучалось в аппарате, подобном применявшемуся ранее (Schumacher J. E., Hunt H., Industr. and Engng. Chem., 1942, 34, 701—704). Взаимная р-римость компонентов изучалась при 25 ± ±0,05°. Результаты представлены в виде таблиц диаграмм равновесия и кривых равновесия пар — жидкость. К. Г.

42602. **Равновесное давление паров некоторых растворов сероуглерода. Ридд, Осберн** (The equilibrium vapor pressures of some carbon disulfide solutions. Reed Robert H., Osburn James O.), Proc. Iowa Acad. Sci., 1953 (1954), 60, 308—314 (англ.)

Для изучения способов удаления из воздуха паров сероуглерода (I), вредно действующих на организм, предпринято исследование абсорбции паров I соответствующими р-рителями. Были выбраны неполярные жидкости, имеющие низкое давление пара и небольшую теплоту смешения с I: абсорбционное масло, тетралин и *o*-дихлорбензол. В этих жидкостях р-ры I ведут себя, почти как идеальные. Равновесное давление паров I в зависимости от его конц-ии при 25° измерялось с помощью усовершенствованного изотенсископа (прибор описан), результаты сопоставлены с вычисленными по закону Рауля. О. К.

42603. **Поведение бозе-систем. Честер** (Behavior of a Bose system. Chester G. V.), Phys. Rev., 1955, 99, № 4, 1062—1063 (англ.)

Показано, что системы слабо взаимодействующих бозе-частиц претерпевают фазовый переход второго рода как при условии постоянства давления, так и при условии постоянства объема. Оба типа переходов качественно идентичны наблюдающемуся в жидком гелии. В. Ц.

42604. **λ-Аномалия в теплоемкости водорода. Хилл, Риккетсон, Саймон** (A λ-anomaly in the specific heat of hydrogen. Hill R. W., Ricketson B. W., Simon Francis), Bull. Inst. internat. froid, 1955, annexe, № 2, 113—114 (англ.; рез. франц.)

Краткое сообщение об обнаруженной при измерениях теплоемкости твердого водорода между 0,7 и 2° K аномалии в теплоемкости. В «нормальном» (75% орто-H) водороде имеется узкий максимум (10 *кал/град*) при 1,63° K; при 65% орто-H максимум шире и ниже и приходится на 1,27° K; при конц-иях орто-H ниже 58% аномалия отсутствует. Общая аномальная энтропия составляет $R \ln 3$ на моль орто-H в согласии с предположением, что аномалия связана с упорядочением вращений в молекулах орто-H. В. У.

42605. **Точка плавления германия как функция давления до 180 000 атмосфер. Холл** (The melting point of germanium as a function of pressure to 180, 000 atmospheres. Hall H. Tracy), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 11, 1144—1146 (англ.)

Найдено, что т-ра плавления Ge убывает линейно при повышении давления от 936° при $p=1$ *ат* до 347±18° при 180000 *ат*. Отсутствие изломов на графике указывает на отсутствие новых модификаций. Измерения электросопротивления показали, что твердый Ge остается полупроводником, а жидкий имеет свойства металлич. проводника. В. У.

42606. **О полиморфных превращениях сульфата натрия. Хлапова А. Н.**, Докл. АН СССР, 1955, 105, № 3, 500—503

Рентгенографически исследованы полиморфные превращения сульфата натрия. Объектами исследования служили: природный тенардит (I), искусственный тенардит (II), полученный из горячего насыщ. р-ра и высушенный при 110°, и II, переплавленный (III). I и II имеют структуру тенардита (T), отличную от структуры III. Превращения I и II происходят по схеме $T \xrightarrow{240^\circ} \gamma\text{-}Na_2SO_4 \xrightleftharpoons{570-600^\circ} \delta\text{-}Na_2SO_4$, при охлаждении: $\delta\text{-}Na_2SO_4 \xrightarrow{570-600^\circ} \gamma\text{-}Na_2SO_4 \xrightarrow{\text{ниже } 240^\circ} \beta\text{-}Na_2SO_4 \xrightarrow{\text{ниже } 180^\circ} \alpha\text{-}Na_2SO_4 \rightarrow T$. Переход $\alpha\text{-}Na_2SO_4$ в T происходит при обычных условиях медленно в присутствии влаги. Структура T устойчива при содержании в кристаллах не менее 0,05 вес. % H_2O; полное обезвоживание при 240° сопровождается превращением в $\gamma\text{-}Na_2SO_4$. Для III (до 600°) найдены следующие фазовые переходы: $\alpha\text{-}Na_2SO_4 \xrightleftharpoons{180-200^\circ} \beta\text{-}Na_2SO_4 \xrightleftharpoons{240^\circ} \gamma\text{-}Na_2SO_4 \xrightleftharpoons{570-600^\circ} \delta\text{-}Na_2SO_4$. Н. А.

42607. **Опалесценция и флюктуация концентрации в двойных жидких смесях вблизи критической точки смешения. I. Эксперимент. Куонти. II. Теория. Фюрт, Вильямс** (Opalescence and concentra-

tion fluctuations in binary liquid mixtures near the critical mixing point. I. Experimental. Quantie Chow. II. Theoretical. Fürth R., Williams C. L.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A224**, № 1156, 90—119 (англ.)

I. Исследовано когерентное рассеяние света в 9 двойных смесях органич. жидкостей между собой и с водой вблизи их крит. точек смешения; компоненты смесей подбирались так, чтобы их $T_{крит}$ находились в области комнатных т-р. Фотоэлектрич. методом измерено кажущееся затухание (т. е. ослабление) падающего светового луча и угловое распределение интенсивности рассеянного света в широком диапазоне длин волны — в видимой и УФ-областях — и в малом интервале т-р выше крит. точек ($\Delta T \leqslant \sim 1{,}6°$). Найдено, что коэфф. затухания τ пропорционален λ^{-m_1}, причем изученные смеси можно разбить на два класса: класс I с $\Delta n = 0{,}299 - 0{,}155$ (Δn — разность показателей преломления компонентов), для которого $m_1 \approx 4$, и класс II с $\Delta n = 0{,}098 - 0{,}04$, для которого $m_1 \approx 2$; далее, $\tau \sim 1/\Delta T$ для класса I и $\tau \sim 1/(\Delta T + t)$, $t \approx 0{,}2°$ для класса II. Вообще в смесях класса I опалесценция сильнее. Угловое распределение интенсивности рассеянного света измерялось для углов θ между 10° и 150°. При $\Delta T > 0{,}5°$ соблюдается релеевский закон. При малых ΔT для смесей класса I имеется максимум при $\theta \sim 90°$; для смесей класса II кривая монотонно и резко убывает с увеличением θ.

II. Зависимость интенсивности рассеянного света от длины волны и от угла рассеяния может быть выведена из теоретич. соотношений, если известна корреляция флюктуации $g(r)$ в двух элементах объема как функция расстояния r между элементами. Авторы решают обратную задачу, определяя (путем численного интегрирования) $g(r)$ для ряда двойных смесей из измеренного углового распределения интенсивности рассеянного света (приводятся графики). Найдено, что для смеси класса II $g(r)$ является функцией примерно гауссовского типа, а для смесей класса I $g(r)$ проходит через отрицательные значения. Из эксперим. данных вычислены также абс. значения флюктуаций конц-ии вблизи крит. точки смешения; для смесей класса II они имеют порядок 0,1% и мало меняются при изменении ΔT от 0 до 0,3°, а для смесей класса I они в ~ 10 раз больше (при $\Delta T < 0{,}05°$) и быстро убывают при увеличении ΔT. В. У.

42608. К теории процесса выделения в пересыщенных твердых растворах. Вепнер (Zur Theorie der Ausscheidungsvorgänge in übersättigten festen Lösungen. Wepner Wolfgang), Arch. Eisenhüttenwesen, 1953, **24**, № 5/6, 275—279 (нем.)

Результаты ранее опубликованных теоретических исследований (Cotrell A. H., Bilby B. A., Proc. Phys. Soc., 1949 **A 62**, 49; 1950, **63**, 191; Harper S., Phys. Rev., 1951, **83**, 709; Wert Ch. A., Zener C., J. Appl. Phys., 1949, **20**, 943, 950; 1950, **21**, 5) согласованы с экспериментом. Предложена модель, пользуясь которой, автор получил ур-ние, описывающее процесс выделения новой фазы из пересыщ. твердого р-ра. Результаты расчета лучше согласуются с экспериментом для случая не деформированных на холоду образцов, чем расчет по теории Верта и Ценера. В. С.

42609. Рост кристаллов хлорида свинца из водных растворов. Левин (The crystal growth of lead chloride from aqueous solutions. Lewin S. Z.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1030—1034 (англ.)

Исследованы размеры, форма и прозрачность кристаллов $PbCl_2$ (I), образующихся из водн. р-ров NaCl, HCl (II) и $HClO_4$ (III) при 25° в зависимости от степени пересыщения и скорости охлаждения. Из водн. р-ров и р-ров NaCl образуются непрозрачные кристаллы I, причем увеличение степени пересыщения и скорости охлаждения изменяет внешний вид и размер кристаллов. В р-рах II или III степень пересыщения и скорость охлаждения не влияют на форму кристаллов. Прозрачность кристаллов, образующихся из этих р-ров, авторы объясняют уменьшением числа включений и дефектов решетки за счет удаления адсорбированного слоя воды под действием иона водорода. Резкое уменьшение скорости кристаллизации I из р-ров, содержащих большую конц-ию Cl^-, авторы объясняют присутствием ионов $PbCl_3^-$ и $PbCl_4^{2-}$, также адсорбцией Cl_4^{2-} поверхностью кристаллов. В. Ф.

42610. Исследование кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов. Шлыков А. В., Горбачев С. В., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 4, 607—614

На основании положения о возможности самопроизвольной кристаллизации из р-ров определено численное значение абс. предельного пересыщения (ПП) для водн. р-ров KNO_3 (I). Тщательная очистка р-ра от дисперсных и растворенных примесей, длительные нагревание и встряхивание при более высокой т-ре, чем это необходимо для растворения соли, обусловили при охлаждении достижение ПП, отвечающего границе метастабильности. Заполненные р-ром известной конц-ии и нагретые до 100° ампулы охлаждались до появления видимых кристаллов. Достоверными считались результаты, полученные для случаев кристаллизации при наиболее низкой т-ре. Такой метод отбора исключал искажения за счет возможного попадания в р-р примесей при загрузке ампул на воздухе. Средняя т-ра кристаллизации из р-ра с содержанием I 8,782 *г-моль/кг* составила 30,0°. Растворимость I при 30,0° равна 4,55 *г-моль/кг*. Отсюда абсолютное ПП $\Delta C = 8{,}78 - 4{,}55 = 4{,}23$ *г-моль/кг*. Установлена практич. независимость т-ры кристаллизации I из р-ра от хим. состава стекла и от состояния его поверхности. Показано повышение средней т-ры кристаллизации при увеличении свободного объема ампул и независимость ПП от объема р-ра. Т. Д.

42611. Влияние степени очистки раствора на предельное пересыщение. Горбачев С. В., Шлыков А. В., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 797—801

Исследовалась кристаллизация KNO_3 из водн. р-ра. Применена более совершенная методика очистки р-ра от дисперсных и растворенных примесей: фильтрация р-ра KNO_3 через стеклянный фильтр № 4 и керамич. свечу с верхним диаметром пор 0,2μ, затем 5-кратная перекристаллизация и фильтрация через плотный ультрафильтр. Полученный р-р имел конц-ию $C = 8{,}78$ *г-моль/кг*. Часть р-ра кристаллизовалась в ампулах без всяких примесей. Средняя т-ра кристаллизации 30,0°±0,2°. Длительная тренировка ампул не изменила результат. Поэтому относительное пересыщение $\rho = (C - C_0)/C_0 = 0{,}93$ определяется как максим. пересыщение при 30° и принятых условиях охлаждения. Другая часть р-ра кристаллизовалась в присутствии активированного угля или бумажной массы соответственно в интервалах т-р 32,8—36,8 и 31,4—34,9°. Это снижение предельного пересыщения в присутствии неизоморфных примесей связано с адсорбцией ионов на поверхности этих примесей, облегчающей процесс образования кристаллич. зародышей. Д. Т.

42612. К вопросу о теории растворимости солей в водной среде. Растворимость солей редких земель. Дармуа, Пти (Essai sur une théorie de la solubilité saline en phase aqueuse. Solubilité des sels de terres rares. Darmois Geneviéve m-me, Petit Georges), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 3, 299—301 (франц.)

Принимается, что растворение — это плавление растворенного в-ва в присутствии р-рителя, которое за-

висит, по меньшей мере, от двух взаимно противоположных факторов: 1) ковалентных связей в трехмерной решетке исходного твердого в-ва; 2) сольватации, облегчающей разрушение электронной структуры кристалла. Предполагается, что энергия сольватации примерно равна энергии ионизации и что сольватированный ион в известной мере приобретает энергетический характер атома (но значительно увеличенного в своих размерах). Для солей с общим анионом, катионами которых служат элементы одной и той же группы периодической системы, ковалентные связи в образуемых ими кристаллич. решетках отличаются друг от друга в зависимости от порядкового номера элемента (Z), потенциала ионизации (V) и атомного радиуса (R) катиона, так что $\Phi = KZV/R^2$, где Φ — степень ковалентности, K — константа. В случае солей редких элементов как величина Φ, так и энергия сольватации должны возрастать в направлении от La к Lu, т.е. кривая растворимости этих солей должна проходить через минимум. Эксперим. данные различных авторов для этилсульфатов, нитратов, гидратированных сульфатов, оксалатов и броматов редкоземельных элементов указывают, что минимум растворимости расположен вблизи Eu или Gd, что подтверждает правильность высказанных предположений. Ф. П.

42613. О новом соединении Курнакова Fe_3V в системе железо—ванадий. Корнилов И. И., Михеев В. С., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, 88—90

Приведены предварительные результаты исследования сплавов системы Fe — V в интервале конц-ий 0—46 ат. % V. Изучались: уд. электросопротивление (ρ) при 25 и 100°, температурный коэфф. ρ и твердость при комнатной т-ре. Результаты исследований табулированы и представлены на диаграммах состав-свойство. Полученные при 25 и 100° кривые ρ закаленных и отожженных сплавов проходят через минимум при 25 ат. % V, имея при этом составе сингулярную точку (СТ). Температурный коэфф. ρ, имеющий максимум при 25 ат. % V., для закаленных сплавов значительно ниже, чем для отожженных. Кривые твердости сплавов имеют СТ при том же составе. Опытные данные указывают на существование соединения Курнакова состава Fe_3V. Наличие СТ на кривых состав-свойство закаленных сплавов свидетельствует или о большой скорости образования Fe_3V, или о том, что указанное соединение образуется при т-рах выше 1300—1320°. Ю. З.

42614. Фазовая диаграмма системы $KNbO_3$ — $KTaO_3$ по данным методов дифференциального термического анализа и электросопротивления. Рейсман, Трибуассер, Холцберг (Phase diagram of the system $KNbO_3$ — $KTaO_3$ by the methods of differential thermal and resistance analysis. Reisman Arnold, Triebwasser Sol, Holtzberg Frederic), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4228—4230 (англ.)

Ввиду трудности получения линии солидуса из данных термич. анализа, линия солидуса была получена также из кривой т-ра — электропроводность, на которой имеется излом при т-ре плавления. Данные термич. анализа и метода электропроводности согласуются с точностью до ±3°. В системе образуется непрерывный ряд твердых р-ров. Рентгенофазовый анализ показал полную гомогенность твердых р-ров во всей области конц-ий. Л. Р.

42615. О твердых растворах алюмоферритов кальция. Торопов Н. А., Бойкова А. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 6, 972—980

Кристаллооптически изучены медленно охлажденные (1,5 град/ мин.) алюмоферриты Са (АФ). Установлено, что в состав твердых р-ров АФ входят ромбич. модификация $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ (α'), $2CaO \cdot Fe_2O_3$ и некоторое кол-во свободной CaO. АФ с максим. содержанием Fe_2O_3 (17,5 вес. %), состав которого может быть выражен ф-лой $8CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaO \cdot Al_2O_3$, не образует твердых р-ров в $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, а разлагается при плавлении с образованием $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ и свободной CaO. АФ производственных клинкеров, а также в смесях с силикатами Са, алюминатами Са и в смесях с повышенным содержанием CaO имеют переменный состав. Для расчета минералогич. состава клинкера целесообразно учитывать образование АФ, состав которого определяется на основе микроскопич. исследования. Н. А.

42616. Вязкость и электрическое сопротивление расплавленных боратов щелочных металлов. Шартсис, Капс, Спиннер (Viscosity and electrical resistivity of molten alkali borates. Shartsis L., Capps W., Spinner S.), J. Amer. Ceram. Soc., 1953, **36**, № 10, 319—326 (англ.)

Измерены вязкость η и электрич. уд. сопротивление ρ систем $R_2O — B_2O_3$(R — Li, Na и K) при 600—1000°. На графике $\lg \eta$ — состав при 600—800° наблюдался минимум при 5—10 мол.% R_2O и максимум при 15—20 мол.% R_2O. Аналогичные результаты были получены для боратов натрия (Воларович М. П., Толстой Д. М., Бюлл. АН СССР, отд. физ.-матем. н., 1930,897—906). Аномальное изменение η боратов объясняется противоположным влиянием ослабления связей в стекле из-за наличия R^+ и увеличения плотности и уменьшения «свободного пространства для вязкого течения» при увеличении содержания R_2O. Предлагается следующее качественно правильное ур-ние $\eta + 15{,}33 = 1 / [0{,}1478F + 0{,}0026 fd / M]$, где F — относительное изменение объема, f — весовая доля R_2O, M — мол. вес R_2O, d — плотность стекла ρ монотонно уменьшается с ростом конц-ии R_2O. Эквивалентная электропроводность растет с конц-ией R_2O. Кривые $\lg \rho — \lg \eta$ линейные и наклон их уменьшается с ростом конц-ии R_2O. Постоянство отношения между температурными коэффициентами $\lg \rho$ и $\lg \eta$ объяснено тем, что и η и ρ связаны с конц-ией слабых связей в стекле. И. С.

42617. Применение визуально-политермического метода к изучению силикатных систем. Бергман А. Г., Нестерова А. К., Бычкова Н. А., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 3, 483—486

В системе Li_2SiO_3 (I) — Na_2SiO_3 (II) образуются два инконгруэнтно плавящихся соединения предполагаемого состава 1 : 2 и 2 : 1; обнаружено полиморфное превращение I при 986°. В системе II — $BaSiO_3$ (III) найдена эвтектика при 45 мол. % III и 929°. По данным авторов, в системе I — $CaSiO_3$ (IV) эвтектической точке соответствует 1024° и 45,5 мол. % IV, а в системе I—III 960° и 55 мол. % III. В системе I — K_2SiO_3 (V) обнаружено конгруэнтно плавящееся при 850° соединение 1 : 3 и инконгруэнтно плавящееся соединение, предполагаемого состава 3 : 2. В системе Li_2F_2 — I указано на соединение предполагаемого состава 2 : 1. В системах Na_2SO_4—II и Na_2WO_4—II на ветви II имеется пологий участок, указывающий на тенденцию к расслаиванию. В системе K_2F_2—V обнаружена эвтектика при 730°, а в системе BaF_2 — III, изученной в области составов от 32,5 до 45 мол.% III,—инконгруэнтно плавящееся соединение предполагаемого состава 2 : 1. Изучение диагональных сечений с участием фторида, пирофосфата и метаванадата натрия и силиката бария показало, что силикат бария хорошо растворяется в указанных солях. Системы с молибдатом и вольфраматом натрия и силикатом бария характеризуются очень крутым подъемом ветви кристаллизации и наличием горизонтальных участков, возможно, отражающих расслоение. С. Б.

42618. Распределение изотопов свинца между кристаллами и насыщенным раствором иодистого аммония при температуре 25°. Меркулова М. С., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 10, 1915—1920

Для выяснения причин сокристаллизации изотопов Pb с галогенидами щел. металлов изучено при 25° распределение ThB между кристаллами и насыщ. р-ром NH_4J. Для исследования использована методика, разработанная ранее (Хлопин В. Г., Тр. Радиевого ин-та, 1938, **4**, 34; Хлопин В. Г., Меркулова М. С., Радиохимия, сб. работ МГУ, 1952). Установлено, что распределение ThB между жидкой и твердой фазами подчиняется закону Хлопина; коэфф. кристаллизации (*D*) имеет постоянное значение 9,3 и не зависит от присутствия в р-ре легко адсорбирующихся ионов алюминия. Показано, что в системе $NH_4J — PbJ_2 — H_2O$ нижняя граница смешиваемости отсутствует и, следовательно, при соосаждении Pb с галогенидами щел. металлов, кристаллизующимися в структуре NaCl, не происходит образования аномальных смешанных кристаллов (Хлопин В. Г., Толстая М. А., Ж. физ. химии, 1940, **14**, 941). При увеличении конц-ии распределяющегося в-ва в р-ре величина *D* падает, что свидетельствует против образования истинных смешанных кристаллов и делает вероятным предположение о специфич. адсорбции ионов Pb на определенных гранях поверхности кристалла или о чисто статистич. захвате их кристаллич. решеткой. Ю. З.

42619. **Образование комплексных соединений хлоридов щелочноземельных металлов с хлоридом калия. Часть III. Система $KCl — CaCl_2 — H_2O$. Вязкость и электропроводность. Бос, Сривастава** (Formation of complex compounds between alkaline earth chlorides and potassium chloride. Part III. System $KCl — CaCl_2—H_2O$. Viscosity and conductivity. Bose P. C., Srivastava L. N.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 6, 389—390 (англ.)

Исследована электропроводность и вязкость системы $CaCl_2 — KCl — H_2O$. Вязкость определялась вискозиметром Оствальда, электропроводность — методом Кольрауша. Из полученных кривых зависимости электропроводности и вязкости от конц-ии $CaCl_2$ авторы делают заключение об образовании комплексных соединений: $2KCl·CaCl_2$; $3KCl·2CaCl_2$ (I), $KCl·CaCl_2$; $3KCl·4CaCl_2$ (II); $2KCl·3CaCl_2$ и $KCl·2CaCl_2$ (III), из которых I, II и III ранее не были описаны. Часть II, см. РЖхим, 1955, 23506. Н. А.

42620. **Изотермы растворимости при 150° систем $Na_2SO_4 — Na_2CO_3 — H_2O$ и $K_2SO_4 — K_2CO_3 — H_2O$. Иткина Л. С., Кохова, В. Ф.**, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 242—247

Изучены при 150° растворимость и твердые фазы систем Na_2SO_4 (I) — Na_2CO_3 (II) — H_2O и K_2SO_4 (III)— K_2CO_3 (IV) — H_2O. Описание методики см. РЖХим, 1956, 18763. Изотерма растворимости системы I—II — H_2O состоит из трех ветвей, отвечающих кристаллизации I, II и двойной соли $2Na_2SO_4·Na_2CO_3$ (беркеит) (V), образующей с компонентами двусторонние твердые р-ры. Область существования V с повышением т-ры сильно расширяется за счет уменьшения области существования I. Эвтонич. точки (в вес. %): а) 29,7 I; 1,7 II; тв. фазы I и V; б) 3,8 I; 25,4 II; тв. фазы II и V. Изотерма растворимости системы III—IV — H_2O состоит из двух ветвей, отвечающих кристаллизации III и $K_2CO_3·{}^3/_2H_2O$ (VI). Эвтонич. точке отвечает состав 0,2 III; 68,6 IV тв. фазы III и VI. С повышением т-ры от 25 до 150° растворимость III в эвтонич. точке повышается от 0,02 до 0,2 %, а IV от 53 до 68,6%. IV сильнее высаливает III, понижая его растворимость от 21,8 вес. % до 0,2% при насыщении р-ра двумя твердыми фазами. Л. А.

42621. **Взаимная растворимость солей в системе из хлоридов и нитратов бария и кальция от температур полного замерзания до +60°. Успенская Л. Н., Глушкова Н. П., Бергман А. Г.** Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 9, 1658—1673

Визуально-политермическим методом изучены тройные системы: 1) $BaCl_2 — Ba(NO_3)_2 — H_2O$; 2) $CaCl_2— Ba(NO_3)_2 — H_2O$ (диагональное сечение); 3) $BaCl_2— Ca(NO_3)_2 — H_2O$ (диагональное сечение). На основании политермич. разрезов приведены значения растворимостей для изотерм 20, 40 и 60°. Сильное понижение растворимости нитрата бария в присутствии хлорида кальция авторы объясняют большой гидратацией последнего. Н. Д.

42622. **Растворимость ортофосфатов урана (IV) в растворах фосфорной кислоты. Шрейер** (The solubility of uranium (IV) orthophosphates in phosphoric acid solutions. Schreyer James M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 2972—2974 (англ.)

Исследована система $UO_2 — P_2O_5 — H_2O$ при 25± ±0,1° в области конц-ий 1,5—15,24 *M* (в расчете на общее содержание растворенного фосфата). Подробно излагается методика получения и очистки исходного препарата $U(HPO_4)_2·4H_2O$. Установлено, что р-ры ортофосфата U^{4+} в фосфорной к-те различной конц-ии не окисляются кислородом воздуха. Автор отмечает, что состояние равновесия достигается в течение 1—2 недель, а в области конц-ии $>9,8$ *M* PO_4^{3-} в течение >3 недель. В исследованном интервале конц-ий существуют две твердые фазы: $U(HPO_4)_2·6H_2O$, устойчивая при конц-ии $<9,8\pm 0,1$ *M* PO_4^{3-}, и $UHPO_4·H_3PO_4·H_2O$, стабильная при конц-ии $>9,8\pm0,1$ *M* PO_4^{3-}. Состав твердых фаз был определен методом остатков, а также рентгенографически. Получено эмпирическое ур-ние, характеризующее растворимость $U(HPO_4)_2·6H_2O$ в р-ре фосфорной к-ты при 25° $[U^{4-}] = 2,55·10^{-5}[PO_4^{3-}]^{4,41}$ С. Б.

42623. **Измерения растворимости, электропроводности и вязкости в системах водных растворов CrO_3 и $HClO_4$. Вольф, Кристофцик** (Löslichkeits-, Leitfähigkeits- und Viskositäts-Messungen im System wäßriger Lösungen von CrO_3 und $HClO_4$. Wolf Leopold, Christofzik Paul), J. prakt. Chem., 1955, **1**, № 4, 237—247 (нем.)

Измерена растворимость, электропроводность (ϰ) и вязкость (η) системы $HClO_4$ (I) — CrO_3 (II) — H_2O (III). При постоянной конц-ии I на кривой ϰ имеется максимум, который при увеличении конц-ии I смещается в область меньших конц-ий II; максим. значение электропроводности при этом увеличивается. Кривые зависимости η от общей молярной конц-ии для р-ров системы I — II — III расположены между кривыми для систем II—III и I—III. Растворимость II в водной I уменьшается с повышением конц-ии I и в области 65—75 вес. % I практически равна нулю; при дальнейшем повышении конц-ии I растворимость II возрастает и составляет для абс. I при 22,5° 258,21 *г/л*, т. е. $6HClO_4 : 1CrO_3$. Авторы считают, что высокое значение ϰ этого р-ра (0,0469 $ом^{-1}·см^{-1}$) сравнительно с абс. I (ϰ = 0,00597 $ом^{-1}·см^{-1}$) заставляет предположить образование сверхкомплексов I и II за счет Н-мостиков. Н. К.

42624. **Растворимость сульфата кальция в растворах соляной кислоты при 25°. Рысс И. Г., Нилус Э. Л.** Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 6, 1076—1081

С целью выяснения возможности снижения содержания SO_4^{2-} в соляной к-те производимой сульфатным методом, изучена растворимость $CaSO_4$ (II) в р-рах соляной к-ты и смесях I + $CaCl_2$, I + H_2SO_4 при 25°, а также условия осаждения II. Из полученных данных следует, что растворимость II достигает максимума при конц-ии I ~9 вес. %. Показано, что $CaSO_4·2H_2O$ остает-

ся устойчивой донной фазой в р-рах, содержащих до 21,15 вес. % I; переход $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в II происхоит очень медленно при конц-иях до 27 вес.% и быстро при 30,61 вес. % I. Авторами предложен метод расчета очистки I от примеси SO_4^{2-} введением $CaCl_2$. Г. Б.

42625. **Равновесие жидкость — жидкость в системе циклогексан — жидкий аммиак. Хазанова Н. Е.,** Тр. Н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1954, вып. 4, 5—12

Равновесие в системе циклогексан (I) — аммиак (II) изучалось методом Алексеева в толстостенных запаянных стеклянных ампулах. Подробно описана конструкция термостата и методика работы. Получена бинодальная кривая с верхней крит. точкой при 58,5° и 56,3 вес. % I. Изучено влияние воды на равновесие в системе I — II (5,1, 9,3 и 17,1 вес. % воды в II). Присутствие воды значительно увеличивает область гетерогенности, повышает крит. т-ру растворения; при этом равновесные кривые резко меняют свой характер и крит. точка не совпадает с максим. т-рой растворения. Локализовать точно крит. т-ру не удалось. При содержании 17,1 вес. % воды в II критич. явления не наблюдались вплоть до 60 вес. % I. К. Г.

42626. **Активности бензола в системе $AlBr_3 + C_6H_6$. Андреевский Д. Н.,** Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, 85—87

В целях исследования влияния галогенидов алюминия, добавляемых в реакционную смесь в качестве катализатора, на величину активности углеводородов изучались кривые охлаждения р-ров $AlBr_3$ в C_6H_6 с конц-ией $AlBr_3$ до 10 мол.%. Полученные результаты близки к данным Б. И. Меншуткина (Ж. Русс. физ.-хим. о-ва, 1909, **41**, 1089). Показано, что если считать $AlBr_3$ в данной системе димером, то активности компонентов совпадают с их мольными долями. О. К.

42627. **Диаграмма плавкости системы гексахлоран — нафталин. Гавриш Н. П.,** Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 9, 1700—1701.

Методом термич. анализа исследована система гексахлоран — нафталин. Обнаружено соединение $2C_{10}H_8 \cdot C_6H_6Cl_6$ с т. пл. 58,25°. Н. Д.

42628. **Измерение диэлектрической проницаемости жидких смесей в широком интервале концентраций и температур в целях физико-химического анализа. Дулицкая К. А.,** Тр. Моск. авиац. ин-та, 1955, вып. 52, 56—62

Изучалась зависимость диэлектрич. проницаемости системы ацетон (I) — хлороформ (II) в интервале т-р от +20 до —30°. Кривые $\Delta\varepsilon - C$ ($\Delta\varepsilon$ — разность между диэлектрич. проницаемостью эксперим. и вычисленной из аддитивности, C — конц-ия I) проходят при всех т-рах через максимум при отношении I : II = 1 : 1, что является указанием на хим. взаимодействие в системе. Л. Р.

42629. **Электропроводность, вязкость и плотность системы анилин — этиловый спирт. Мигаль П. К., Глебко Н. Г., Мочарнюк Р. Ф.** (Питома електропровідність, в'язкість та плотність системи анілін — етиловий спирт. Мигаль П. К., Глебко Н. Г., Мочарнюк Р. Ф.), Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, **11**, 13—20 (укр.; рез. русс.)

Исследованы электропроводность, вязкость и плотность системы этиловый спирт (I) — анилин (II) при т-рах 0, 20, 30, 40, 50° во всем интервале конц-ий. На изотермах электропроводности имеется минимум, соответствующий составу 47,6 мол.% **I**, который при изменении т-ры не смещается, что говорит о наличии хим. соединения состава 1 : 1. Изотермы вязкости монотонно убывают от значений для чистого II до значений для чистого I, т. е. имеют вид, характерный для систем без хим. взаимодействия. Изотермы плотности представляют кривые, слегка выпуклые (без максимума) от оси состава. В. У.

42630. **Диаграмма смешиваемости и равновесие растворимости системы вода — бензол — морфолин. Тальявини, Арик, Бьянкани** (Diagramma di miscibilità ed equilibrio di ripartizione nel sistema acqua-benzene-morfolina. Tagliavini Giuseppe, Arich Guido, Biancani Manfredo), Chimica e industria, 1955, **37**, № 11, 882—887 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучена взаимная растворимость в тройной системе вода — бензол — морфолин при т-рах 20, 40, 60, 80 и 100°. Приводятся данные о составе сопряженных фаз в области расслаивания. Н. А.

42631. **Вязкость двойных смесей в водных растворах. Пушин, Милер** (Вискозитет бинарних смеша у воденом раствору. Пушин Н. А., Милер З.), Гласник хем. друштва, 1954, **19**, № 5, 253—265 (серб.; рез. англ.)

Изучена вязкость водн. р-ров 5 двойных систем: пиридин (I) — серная к-та в 50%-ном и 20%-ном водн. р-рах, I — фосфорная к-та в 50%-ном р-ре, I—лимонная к-та в 50%-ном р-ре; винная к-та — уретан в 40%-ном р-ре и винная к-та — глюкоза в 40%-ном р-ре. Найдено, что в водн. р-рах существуют следующие комплексы: $C_5H_5NH \cdot HSO_4$, $(C_5H_5NH)_2SO_4$, $C_5H_5NH \cdot H_2PO_4$, $C_5H_5N \cdot C_3H_4(OH)(COOH)_3$ и $(C_5H_5N)_2C_3H_4(OH)(COOH)_3$. В остальных двух системах комплексы не образуются. С. Б.

42632 Д. **Исследование теплот образования селенистого водорода и селенистого дейтерия. Каньковский Р. Т.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

42633 Д. **К теории конвективных явлений в бинарных смесях. Герасимова С. Б.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Молотовск. ун-т, Молотов, 1955

42634 Д. **Кинетика абсорбционных процессов, сопровождающихся химическими реакциями. Кишиневский М. Х.** Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

42635 Д. **Изучение условий образования различных модификаций карбоната кальция при искусственном его получении. Ошис Ф. Э.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Латв. ун-т, Рига, 1955

42636 Д. **Исследование взаимодействия мочевины с предельными одноосновными кислотами в расплавах и водных растворах методами физико-химического анализа. Кузнецова М. Н.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Новочеркас. политехн. ин-т, Новочеркасск, 1955

42637 Д. **Термодинамическое и электрохимическое исследования системы кубического и моноклинного мышьяковистого ангидрида. Область стабильности модификаций. Киршнинг** (Thermodynamische und elektrochemische Untersuchungen am System der kubischen und monoklinen Arsentrioxydmodifikationen. Stabilitätsbereiche d. Modifikationen. Kirschning Hans Joachim. Diss. T. U., F. f. allg. Ingenieurwiss. Berlin, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 17, 1226 (нем.)

42638 Д. **1. Система Al — Te. 2. К вопросу о существовании газообразного Al_2Te. 3. Опыты с алюминием и нитридом алюминия. Штенкен** (1. Das System Aluminium — Tellur. 2. Zur Frage der Existenz der Verdbindung ⟨Al_2Te⟩ Gas. 3. Versuche mit Aluminium und Aluminiumnitrid. Steenken Gerhard. Diss. Phil. F., Kiel, 1954, Maschinenschr. Dtsch. Nationalbiliogr. 1955, **B**, № 17, 1231 (нем.)

42639 Д. **Равновесие между кислородом и серой в жидкой меди при 1150° С. Кукеман** (Das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und Schwefel in flüs-

sigem Kupfer bei 1150° C. Kuxmann Ulrich. Diss. Bergak F. f. Bergbau u. Hüttenw., Clausthal, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 21, 1537 (нем.)

42640 Д. **Изучение методом меченых атомов распределения иода при низких концентрациях между CS_2 и H_2O. Гуд** (A tracer study of the distribution of iodine at low concentrations between carbon disulfide and water. Good Mary Lowe. Doct. Diss., Univ. Arkansas, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 3, 334 (англ.)

42641 Д. **Измерение давления паров гексаметилентетрамина и наблюдение его термического разложения. Клиппинг** (Messung des Dampfdruckes von Hexamethylentetramin und Beobachtung seiner thermischen Zersetzung. Klipping Gustav. Diss. T. U., F. f. allg. Ingenieurwiss., Berlin, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 17, 1226 (нем.)

См. также: Фазовые переходы 42390, 42392, 42397, 42458, 42504, 42505, 42512, 42936, 44000. Термохимия 42299, 42664. Термодинамика кристаллов: 42411, 42413—42415, 42417; жидкостей и газов 42534, 42536, 42774, 42775, 44109, Ур-ния состояния 42533. Равновесия 42644, 42916, 42920, 42921, 42924. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 42384, 32385, 42427, 42503; неорганич. 42470, 42520, 42827, 42897, 43901, 43902, 43912; органич. 42660, 42779, 42784, 42860, 42909, 42912. Приборы и методы 43649—43664. Др. вопр. **42363**, 42810, 42811, 42855, 42881, 43386, 43387, **45708**, 45712, 45720, 45721

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

42642. **Прикладная химическая кинетика. XII. Энзиматический катализ. Юнгерс, Эллен.** (Cinétique chimique appliquée. XII. La catalyse enzymatique. Jungers J. C., Hellin M.), Rev. Inst. franc. pétrole, 1955, **10**, № 6, 595—635, № 7, 755—785 (франц.)

Часть XI см. РЖХим 1956, 15647 Э. Б.

42643. **Вычисление реакций с статистическим равновесием. Бёслер, Будрусс** (Berechnung von Reaktionen mit statistischem Gleichgewicht. Boesler Joh, Budruss Reinhold), J. pract. Chem., 1955, **1**, № 5-6, 305—317 (нем.)

Дано математич. рассмотрение вычисления состава продуктов р-ции для р-ций типа: $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$, $CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$ и т. д. и, с другой стороны, скоростей р-ций из экспериментальных данных. Х. Б.

42644. **К расчету равновесной конверсии из константы равновесия. Мориц** (Az egyensúlyi konverziónak az egyensúlyi állandóból való kiszámıtásáról. Móritz Péter.), Magyar tud akad. kém. tud. oszt. közl., 1954, **4**, № 1-2, 19—21 (венг.)

Доказывается, что ур-ние $K = (mx)^m (nx)^n \ldots / (a - ax)^a (b' - bx)^b \ldots K_\gamma \{[a' + (\mu - a) x]^{\mu - a}\}^{-1}$, определяющее равновесную конверсию р-ции $aA + bB + \ldots \rightleftarrows mM + nN + \ldots$, имеет только один корень, имеющий физ. смысл, независимо от состава исходной смеси и численного значения константы равновесия. $a', b' \ldots$ — кол-во молей A, B, ... в начале р-ции, $\mu = m + n + \ldots$; K_γ — отношение произведений коэфф. активности. Э. Н.

42645. **Зависимость изотопного обмена водорода и кислорода в растворах от строения молекул. Бродский А. И.** В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности, М., Изд-во АН СССР, 1955, 18—23

Скорость обмена изотопов водорода и кислорода в связях X — H и X — O определяется не природой атома X, а строением электронных оболочек около него в данном соединении. Детализированы развитые ранее представления (Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 3; РЖХим, 1955, 3456) о двух типах обмена H в зависимости от наличия или отсутствия незамещенных электронных пар около атома X и приведены новые эксперим. доказательства в их пользу. Быстрый обмен в слабых электролитах при наличии таких пар идет через промежуточный комплекс, а не путем электролитич. диссоциации, которая дает параллельный более медленный путь обмена. При отсутствии незамещ. пар обмен идет, как правило, с значительной энергией активации и для него возможен как ассоциативный, так и ионизационный механизм в зависимости от строения и соотношения кислотностей. Рассмотрены предлагавшиеся разными авторами механизмы кислородного обмена в оксианионах и отмечены противоречия с опытными данными. Сопоставление скорости обмена O^{16}—O^{18} в к-тах фосфора (РЖХим 1955, 28502) подтверждает механизм обмена через промежуточное присоединение воды с образованием ортоформы $\equiv P^+ - O^- + H_2O^{18} \rightarrow \equiv P(OH) - O^{18}H \rightarrow P^+ - O^{-18} + H_2O$, с которым согласуется ряд других известных из литературы данных. Этот механизм также объясняет неизмеримо быстрый обмен в HJO_4 и отсутствие его в $HClO_4$ (РЖХим, 1955, 28502). Рассматриваемый механизм предполагает способность атома X к координативному присоединению и поляризацию связи X^+—O^- электроноакцепторными группами или в результате σ—π-сопряжения. А. Б.

42646. **Реакции между атомным и молекулярным кислородом. Огг, Сатфен** (Reactions of atomic oxygen with molecular oxygen. Ogg Richard A., Jr, Sutphen William T.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 17, 47—54; diskuss. 90—113 (англ.)

Кислород, обогащенный изотопом O^{18} (25—30% O^{18}), использовался для изучения обменной р-ции: $O^{16}O^{16} + O^{18}O^{18} \rightleftarrows 2O^{16}O^{18}$ (1). Опыты проводились в статич. условиях при 0—97° в присутствии нормального изотопа озона и CO_2. Продукты р-ции анализировались масс-спектроскопически. Озон сильно катализирует р-цию (1), в то время как обмен с озоном $O^{18}O^{18} + O^{16}O^{16}O^{16} \rightleftarrows O^{16}O^{16} + O^{18}O^{16}O^{16}$ протекает значительно медленнее. Катализирующее действие озона авторы объясняют наличием р-ции $O + OO^{18} \rightarrow OO + O^{18}$. Стационарная конц-ия атомного кислорода значительно превышает конц-ию, соответствующую равновесию между O_2 и O_3. Для объяснения этого факта авторы выдвигают предположение о возникновении энергетич. цепей. Р. К.

42647. **Реакция метильных радикалов с окисью азота. Брайс, Ингольд** (Reaction of methyl radicals with nitric oxide. Bryce W. A., Ingold K. U.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1968 (англ.)

Масс-спектрометрически изучалась р-ция радикалов CH_3, образующихся при термич. разложении $(CH_3)_2Hg$ с NO. При времени контакта $5 \cdot 10^{-2}$ сек. образуются NH_3, H_2O, HCN, CO, N_2, CO_2, CH_3CN и CH_3NO, при уменьшении времени контакта основным продуктом р-ции становится CH_3NO. Константа скорости р-ции при 900 и 480° и давл. ~10 *мм* рт. ст. равна соответственно $1{,}4 \cdot 10^{11}$ и $1{,}3 \cdot 10^{11}$ $(\text{моль}/\text{см}^3)^{-1}\text{сек}^{-1}$. Полученные результаты согласуются с данными предыдущих исследований (РЖХим, 1956, 3478), свидетельствующих о нулевой энергии активации р-ции. З. М.

42648. **Фотолиз ацетона в присутствии диметилртути. Осуин, Реббert, Стисн** (Photolysis of acetone in the presence of mercury dimethyl.

Oswin H. G., Rebbert R., Steacie E. W. R.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, №3, 472—479 (англ.)

Изучалась р-ция радикалов CH_3 и CD_3, образующихся при фотолизе $(CH_3)_2CO$ и $(CD_3)_2CO$ с диметилртутью. Фотолизу подвергались смеси $Hg(CH_3)_2$ и ацетона (1 : 1) при 120—200° и давлении 80—100 *мм* рт. ст. Продукты р-ции анализировались масс-спектроскопически. Скорость р-ции $CH_3 + Hg(CH_3)_2 \rightarrow CH_4 + CH_3HgCH_2$ (1) измерялась по разности между суммарной скоростью образования CH_4 и скоростью р-ции $CH_3 + (CH_3)_2CO \rightarrow CH_4 + CH_3COCH_2$. Энергия активации р-ции (1) для CH_3 и CD_3 равна 10,2 и 10 *ккал/моль* соответственно. В случае $(CD_3)_2CO$ в продуктах р-ции обнаружен $C_2D_3H_3$ что, по мнению авторов, указывает на возможность р-ции $CD_3 + (CH_3)_2Hg \rightarrow CD_3 - CH_3 + Hg + CH_3$. Р. К.

42649. **Образование CH_3D при разложении *н*-бутана в присутствии дейтерия.** Данби, Сполл, Стабс, Хиншелвуд (The formation of CH_3D by the decomposition of *n*-butane in the presence of deuterium. Danby C. J., Spall B. C., Stubbs F. J., Hinshelwood Cyril), Proc. Roy. Soc., 1955, **A228**, № 1175, 448—454 (англ.)

Смеси CH_4, *н*-бутана, и 1-бутилена с D_2 подвергались пиролизу при 560° в присутствии NO и без добавок NO в пустых и заполненных насадкой сосудах. Образование CH_3D при пиролизе смесей, содержащих по 100 *мм* рт. ст. CH_4 и D_2, уменьшается в присутствии NO и при увеличении поверхности сосуда. Разложение CH_4 протекает приблизительно в 15 раз медленнее, чем образование CH_3D. В случае смесей *н*-C_4H_{10}-D_2 также наблюдается некоторое тормозящее действие NO, однако отношение $CH_3D : CH_4$ остается неизменным. При пиролизе смесей 1-бутилена (в тех кол-вах, в которых он образуется при пиролизе *н*-бутана) с D_2 образуется CH_3D в кол-вах, сравнимых с его выходом при пиролизе *н*-бутана. Принимая, что пиролиз бутилена не является цепной р-цией (Molera M. J., Stubbs F. J., J. Chem. Soc., 1952, 381), авторы считают, что полученные данные указывают на ненадежность использования дейтерного обмена для обнаружения свободных радикалов в р-ции разложения *н*-бутана. З. М.

42650. **Кинетика окисления двуокиси серы закисью азота.** Белл, Робинсон, Тренуит (The kinetics of the oxidation of sulphur dioxide by nitrous oxide. Bell T. N., Robinson P. L., Trenwith A. B.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1440—1444 (англ.)

Скорость р-ции $SO_2 + N_2O$ (*v*) при 650—736° измерялась по кол-ву выделяющегося N_2 при разных составах смеси. Зависимость скорости р-ции от конц-ии реагентов выражается эмпирич. ур-нием $v = k' [N_2O]^{1{,}5} + k'' [N_2O]^{0{,}58}[SO_2]$, аналогичным ур-нию, полученному ранее (Robinson, Smith, J. Chem. Soc., 1952, 8395) для р-ции $CH_4 + N_2O$. Авторы предлагают механизм р-ции, согласно которому активированные за счет соударений $N_2O + N_2O$ и $N_2O + SO_2$ молекулы N_2O^* разлагаются на N_2 и атомы O, быстро реагирующие с SO_2. Скорость р-ции, рассчитанная, исходя из предложенного механизма (рекомбинацией и р-циями атомов O с N_2O авторы пренебрегают), соответствует полученному эмпирич. ур-нию. З. М.

42651. **Термическая стабильность $FClO_2$.** Шумахер, Басуальдо (Die thermische Stabilität des Chlorylfluorids ($FClO_2$). Schumacher H. J., Basualdo W. H.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 8, 231 (нем.)

В связи с высказанным ранее (Z. Anorg. u. Algem. Chem. 1951, **266**, 275) предположением о взрывчатых свойствах $FClO_2$, образующегося при взаимодействии F с солями хлорноватой к-ты, изучался термич. распад $FClO_2$. Показано, что распад чистого $FClO_2$ в кварцевом сосуде протекает с измеримой скоростью при т-рах >300°, поверхность стеклянных сосудов оказывает катализирующее действие. Р-ция ускоряется также малыми добавками паров воды. Взрывной распад чистого $FClO_2$ не наблюдался. При взаимодействии $FClO_2$ с органич. в-вами, напр. с крановой смазкой, образуется ClO_2 и смесь оказывается взрывчатой. З. М.

42652. **Термическое разложение окиси триметилена.** Биткер, Уолтерс (The thermal decomposition of trimethylene oxide. Bittker D. A., Walters W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1429—1434 (англ.)

Термическое разложение (ТР) окиси триметилена (I) изучалось при 420—460°, давл. I 54—330 *мм* рт. ст., в сосудах с различным отношением поверхности к объему. Пропилен, толуол и NO оказывают одинаковое ингибирующее действие на ТР I: скорость р-ции уменьшается на 20%. Продуктами ингибированной р-ции являются CH_2O и C_2H_4, эта р-ция гомогенна и следует первому порядку. В продуктах ТР I в отсутствие ингибиторов обнаружены, кроме того, C_2H_6, CO и H_2, образующиеся из CH_2O и C_2H_4 в результате вторичных р-ций. Энергия активации р-ции равна 60 *ккал/моль* как при ТР чистой I, так и при добавках ингибиторов, PZ в первом случае равен $6{,}1 \cdot 10^{14}$, во втором $6{,}6 \cdot 10^{14}$ $сек^{-1}$. Авторы считают, что ТР I представляет собой сложный процесс, состоящий из р-ции, протекающей без участия свободных радикалов (р-ция, идущая в присутствии ингибиторов) и радикальной р-ции (часть процесса, подавляемая ингибиторами). З. М.

42653. **Диффузионная кинетика атомно-радикальной рекомбинации при радиационном нейтронном захвате галоидов в жидких галоидалкилах.** Рой, Вильямс, Хеймилл (Diffusion kinetics of atom-radical recombination in radiative neutron capture by halogenes in liquid alkyl halides. Roy J. C., Williams R. R., Jr, Hamill W. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 12, 3274—3278 (англ.)

Исследован эффект прибавления галогенов и галогенолефинов на «органич. выход» (ОВ) радиоактивных галогенов при радиационном нейтронном захвате в жидких галогеналкилах. Интенсивность Ra-Be источника 10^6 нейтрон / сек. С увеличением конц-ии J_2 и Br_2 ОВ в C_2H_5J (при —78 и 20°) и в C_2H_5Br (при —78 и 0°) постепенно понижаются, достигая предельно низкой величины $A_{мин}$ (25 и 20%) при молярной доле (X) галогенов, равной 0,01. Дальнейшее увеличение X уже не влияет на ОВ. α, β-дибромэтилен (I) повышает ОВ C_2H_5Br (при 0 и 25°). Предельно высокий ОВ $A_{макс} = 60\%$ достигается при молярной доле I равной 10^{-4}. Зависимость ОВ от конц-ии примесей в данных и в ранее исследованных системах подобного типа (РЖХим, 1955, 18293) аналогичны. Предполагается, что при каждом радиационном захвате образуется (эффективно) одна пара радикал-атом, вероятность рекомбинации которой определяется скоростью диффузии. Галогены понижают ОВ, так как их р-ция с органич. радикалами конкурирует с р-цией рекомбинации. Приближенный расчет указанного механизма приводит к соотношению:

$$-\ln (A_{макс} - A_0) / (A_{макс} - A_{мин}) = 1 / \sqrt{2\pi\rho_0\gamma},$$

где A — ОВ чистых галогеналкилов (38,6% для C_2H_5J при 20° и 37% при —78°; 31,8% для C_2H_5Br при 0° и 34,5% при —78°), ρ_0 — отношение среднего начального расстояния двух рекомбинирующихся частиц к их среднему диаметру и γ — отношение среднего свободного пути этих частиц к их среднему диаметру. Расчет

по эксперим. данным дает для C_2H_5 $\rho_0 = 3,6$ и $\gamma = 0,32$ и для C_2H_5Br $\rho_0 = 2,5$ и $\gamma = 0,47$. Действие I объясняется обменом между I и радиоактивными атомами Br. Энергия активации этой р-ции на $\sim$11 *ккал/моль* ниже энергии активации конкурирующей р-ции: $C_2H_5Br + Br^* \rightarrow C_2H_4Br + HBr^*$, ведущей к понижению OB. Опыты по облучению C_2H_5Br при совместном присутствии I ($X = 0,00015$) и Br_2 ($X = 5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$) свидетельствуют об аддитивности действий добавок. Б. К.

42654. **О саморазложении озона в водном растворе.** Абель (Über die Selbstzersetzung von Ozon in wäßriger Lösung. Abel E.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 1, 44—51 (нем.)

Предложен механизм р-ции $2O_3 \rightarrow 3O_2$: $O_3 + OH^- \rightleftarrows \overline{O} \cdot O \cdot O \cdot OH$; $\overline{O} \cdot O \cdot O \cdot OH \rightarrow O_2^- + HO_2$ (медленная стадия); $O_2^- + O_3 \rightarrow \overline{O} \cdot O \cdot O + O_2$; $HO_2 + \overline{O} \cdot O \cdot O \rightarrow \overline{O} \cdot O \cdot \overline{O} + H^+ + O_2$; $\overline{O} \cdot O \cdot \overline{O} \rightarrow O^{2-} + O_2$. Выведены кинетич. ур-ния для кислой и щел. среды. Б. З.

42655. **Кинетика обмена воды между $Cr(H_2O)_6^{3+}$ и растворителем.** Хант, Плейн (The kinetics of the exchange of water between $Cr(H_2O)_6^{3+}$ and solvent. Hunt John P., Plane Robert A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 5960—5962 (англ.)

В развитие прежних исследований (Plane R. A., Taube H., J. Phys. Chem., 1952, 56, 33) измерены скорости р-ции обмена $Cr(H_2O)_6^{3+}$ с H_2O^{18} в разб. р-рах перхлората и нитрата при 27,5 и 34,5°. Скорость обмена пропорциональна $[Cr(H_2O)_6^{3+}]$ в области значений ионной силы μ 0,4—9,0. Экстраполяция к $\mu = 0$ дает для константы скорости при 27° значение $2,07 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$. Энергия активации, вычисленная при $\mu = 0,7$, равна 27,6 *ккал/моль*. С. Г.

42656. **Механизм каталитической активации молекулярного водорода ионами металлов.** Халперн, Питерс (Mechanism of the catalytic activation of molecular hydrogen by metal ions. Halpern J., Peters E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 605 (англ.)

В присутствии ионов Cu^{2+} (особенно в виде $(CH_3COO)_2Cu$) и Hg^{2+} растворенный H_2 восстанавливает $Cr_2O_7^{2-}$, Ce^{4+} и JO_3^-. Основываясь на том, что скорость р-ции пропорциональна $[H_2]$ $[(CH_3COO)_2Cu]$, авторы считают образование комплекса $[M^+ \ldots H_2^+]$ стадией, определяющей скорость р-ции. Промотирующее действие иона CH_3COO^- связано с образованием мостика между M^+ и H_2^+, снижающего электростатич. отталкивание этих ионов. И. М.

42657. **Спектрофотометрическое изучение кинетики реакции тиосульфата железа (3+).** Патнаик, Махапатра (Spectrophotometric study of the kinetics of ferric thiosulphate reaction. Patnaik D., Mahapatra G. N.), Current Sci., 1955, **24**, № 6, 195—196 (англ.)

Кинетика р-ции разложения ферритиосульфата изучалась спектрофотометрически в видимой области спектра ($\lambda = 5000$ Å). Кривые процент пропускания — время имеют обычный S-образный характер. Величина ионной силы р-ра не влияет на р-цию, присутствие избытка ионов H^+ замедляет ее. Р-ция ускоряется в присутствии ионов Cu и при увеличении конц-ии тиосульфата. В. П.

42658. **Кинетика восстановления иона трехвалентного железа гидрохиноном в присутствии 1,10-фенантролина.** Дьюк, Парчен (Kinetics of the reduction of ferric ion by hydroquinone in the presence of 1,10-phenanthroline. Duke Frederick R., Parchen Frank R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3198—3199 (англ.)

Определялась скорость восстановления иона Fe^{3+} гидрохиноном (A) в присутствии 1,10-фенантролина (Ph) при 25° и конц-иях Fe^{3+}, A и Ph порядка 10^{-4}—10^{-5} *M*. Конц-ия Fe^{3+} в ходе р-ции измерялась с помощью спектрофотометра. Скорость р-ции подчиняется ур-нию: $-d[Fe^{3+}]/dt = \{k_1K_1K_2[A]/(1 + K_1[Ph])\}[Fe^{3+}]$, выведенному в предположении, что окисление A проходит через промежуточную стадию образования комплекса с Fe^{3+}, конкурирующую с р-цией комплексообразования Fe^{3+} с Ph. Здесь k_1 — константа скорости превращения комплекса в продукты р-ции, K_1 — константа равновесия $Fe - Ph_{n-1}^{3+} + Ph \rightleftarrows Fe - Ph_n^{3+}$ и K_2 — константа равновесия $Fe - Ph_n^{3+} + A \rightleftarrows (Fe - Ph_{n-1} - A)^{3+} + Ph$ ($n = 2$ или 3). Т. Г.

42659. **Кинетика и механизм реакции ферроцианида калия с нитрозобензолом, катализируемой ионами одно- и двухвалентной ртути и ртутьорганическими соединениями.** Ашпергер, Павлович (The kinetics and mechanism of the reaction of potassium ferrocyanide and nitrosobenzene catalysed by mercuric and mercurous ions and organic mercuric compounds. Ašperger S., Pavlović D.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1449—1454 (англ.)

Скорость (*W*) р-ции $K_4[Fe(CN)_6]$ с нитрозобензолом, катализированной Hg^{2+}, в водн. р-рах при т-ре 20° зависит от конц-ии $K_4[Fe(CN)_6]$ и не зависит от конц-ии нитрозобензола, когда последняя превосходит некоторую величину. Протекание р-ции регистрировалось спектрофотометрически по накоплению фиолетового продукта $[Fe(CN)_5, C_6H_5NO]^{3-}$. Энергия активации (15 *ккал/моль*) на 5 *ккал/моль* ниже, чем для некатализированной р-ции. *W* уменьшается с увеличением ионной силы р-ра. Кроме Hg^{2+}, р-ция катализируется Hg_2^{2+} в той же степени, что и Hg^{2+}, и в гораздо меньшей степени $C_6H_5HgCOCH_3O$, CH_3HgBr, CH_3HgJ, Hg $(N \cdot C_4H_4O_2)$ и *о*- и *м*-оксибензоатом Hg (2+). Полученные кинетич. зависимости согласуются с механизмом: $[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O \rightleftarrows [Fe(CN)_5 \cdot H_2O]^{3-} + CN^-$ (1), $[Fe(CN)_5 \cdot H_2O]^{3-} + C_6H_5NO \rightarrow [Fe(CN)_5, C_6H_5NO]^{3-} + H_2O$ (2), $CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$ (3) при условии, что (1) является лимитирующей стадией. Ионы Au и Pt также катализируют р-цию, причем каталитич. действие возрастает в ряду: $Pt^{4+} < Au^{3+} < Hg^{2+} \approx Hg_2^{2+}$. Предложен метод обнаружения следов Hg по ее каталитич. действию. Г. К.

42660. **Неравновесное ингибирование системы каталаза — перекись водорода.** Бирс (Non-equilibrium inhibition of the catalase-hydrogen peroxide system. Beers Roland F., Jr), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 6, 552—556 (англ.)

Рассмотрена аналитически кинетика в системе каталаза — H_2O_2 в случае неравновесного ингибирования субстратом. Ход р-ции описывается схемой $E + S \rightarrow ES$ (1); $ES + S \rightarrow E +$ продукты (2); $E + I \rightleftarrows EI$ (3); $ES + I \rightleftarrows ESI$ (4), где E — энзим, S — субстрат, I — ингибитор, EI — первичный, ESI — вторичный неактивный комплекс. Показано, что благодаря стационарности отношение (I)/(EI) не зависит от (S) и остается постоянным, даже если оба его члена непрерывно меняются в ходе р-ции. На основании литературных данных автор предполагает, что ингибирование азидом включает конкурирующую р-цию азида и H_2O_2 за первичный комплекс, которая следует ур-нию скорости простой обратимой р-ции первого порядка, независимой от S. См. также РЖХим, Бх 1955, 15314 А. Р.

42661. Полярографический метод определения скорости диссоциации кислот (Предварительное сообщение). Рючи, Фильштих (Polarographische Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit von Säuren (Vorläufige Mitteilung). Rüetschi Paul, Vielstich Wolf), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, 4, № 1/2, 124—125 (нем.)

Отмечается возможность измерения скорости диссоциации (СД) к-т полярографич. методом на Hg-электроде в условиях увеличения скорости разряда H^+ путем введения в р-р восстанавливающихся в-в, напр. азобензола. Измерение СД осуществимо тогда при условии: $\sqrt{k_1 K t_1/[A^-]} \leqslant 4$ (k — константа СД, K — константа диссоциации, t — период капания Hg, $[A^-]$ — конц-ия анионов к-ты. В области высоких pH СД ограничена величиной тока чем и следует объяснить часто наблюдаемые аномалии при полярографии в указанной области. В. А.

42662. Экспериментальное изучение реакций медленного окисления. II. Окисление аммиака кислородом. Вервимп, Ван-Тиггелен (Étude expérimentale de l'oxydation lente. II. Réaction des mélanges d'ammoniac et d'oxygène. Verwimp J., Van Tiggelen A.), Bull. Soc. chim. belges, 1953, 62, № 3-4, 205—222 (франц.)

Изучено влияние общего давления на кинетику р-ции $NH_3 + O_2$ для смесей различного состава при 490—540° в статич. условиях в пирексовом сосуде. Скорость р-ции возрастает при увеличении содержания O_2 в смеси. При изменении общего давления смеси (63% O_2 и 37% NH_3) до $p = 80$ *мм* рт. ст. происходит переход медленной р-ции в быструю: скорость возрастает в 10 раз. Порядок медленной р-ции 1,7, энергия активации E для всех составов смеси равна 49 500 *кал/моль*. Добавление O_2 увеличивает скорость р-ции, не изменяя E, причем резкий переход от медленной р-ции к быстрой исчезает. Ускорение р-ции при увеличении конц-ии O_2 связано с р-цией удаления NO ($2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$), ингибирующей окисление. Переход медленной р-ции в быструю происходит при достижении O_2/NH_3 предельного значения. Сообщение I см. Bull. Soc. chim. belges, 1950, 59, 558. С. П.

42663. Экспериментальное изучение реакций медленного окисления. III. Влияние водорода и окислов азота на окисление аммиака. Волдерс, Ван-Тиггелен (Étude expérimentale de l'oxydation lente. III. Influence de l'hydrogène et de l'oxyde d'azote dans l'oxydation de l'ammoniac. Volders A., Van Tiggelen A.), Bull. Soc. chim. belges, 1954, 63, № 11—12, 542—561 (франц.)

Для выяснения действия H_2 и NO при горении NH_3 изучалась медленная р-ция 2 смесей: $NH_3 + H_2 + O_2$ в пирексовом сосуде ($V = 78{,}6$ *см*³) при 410° и $NH_3 + NO$ в кварцевом сосуде ($V = 80{,}1$ *см*³) при 530 и 675°. Для смеси $NH_3 + H_2 + O_2$ порядок р-ции по общему давлению 2-й, по O_2 0,5, по H_2 0,3—1, по NH_3 1 (при больших P_{NH_3}). Т-ра окисления на 100° ниже окисления смеси $NH_3 + O_2$. Не обнаружена область медленного окисления, наблюдающаяся в смеси $NH_3 + O_2$, объясняемая ингибирующим действием NO. Энергии активации для этой смеси и смеси $NH_3 + O_2$ одинаковы и равны 50 000 *кал/моль* что объясняется одинаковым зарождением цепей в обеих смесях. Ускорение р-ции, вызванное добавлением H_2 к смеси $NH_3 + O_2$, объясняется возникновением р-ции разветвления $H + O_2 \rightarrow OH + O$. Для смеси $NH_3 + NO$ наблюдается резкое изменение механизма р-ции при изменении состава смеси. При $P_{NO} < 14\%$ порядок р-ции по общему давлению 0,5, по NH_3 0,35, по NO 0,15. Энергия активации 11 000 *кал/моль*. При $P_{NO} > 14\%$ порядок р-ции по общему давлению 1,7, по NH_3 0,5, по NO 1,3. Энергия активации 50 000 *кал/моль*. Авторы приводят радикально-цепную схему окисления NH_3. Цепь развивается с участием радикалов NH_2 и OH. Ингибирование NO объясняется р-цией обрыва $NO + OH \rightarrow HNO_2$ (1). Ускорение р-ции при $P_{NO} < 14\%$ объясняется либо уменьшением вероятности р-ции (1), либо появлением р-ции разветвления $NH + NH_3 \rightarrow 2NH_2$. С. П.

42664. Термохимическое исследование автооксидации бензальдегида. Исправление (прежней) интерпретации термохимических данных. Результаты новых опытов. Бринер, Шатоне (Étude thermochimique de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque. Rectification de l'interprétation des données thermochimiques; résultats de nouveaux essais. Briner E., Chastonay Ph. de), Helv. chim. acta, 1954, 37, № 6, 1904—1907 (франц.)

Дана новая интерпретация результатов термохимич. исследования, основанная на том, что первичным продуктом процесса является надбензойная к-та: теплота автоокисления бензальдегида равна сумме теплот образования надбензойной к-ты и р-ции между надбензойной к-той и бензальдегидом. См. также РЖХим, 1956, 22322. Б. М.

42665. К кинетике каталитического автоокисления диолефинов средней степени полимеризации. Вильборн, Моргнер (Zur Kinetik der katalysierten Autoxydation eines mittelpolymeren Diolefins. Wilborn F., Morgner J.), Dtsch. Forben-Z., 1955, 9, № 12, 457—462 (нем.)

Скорость окисления (высыхания) при 20—160° низкомолекулярного Na-бутадиенового полимера в присутствии добавок солей Mn, Co, Fe, Ce, Cu, Pb, Th, Ni заметно увеличивается (элементы записаны в порядке убывания активности). Соли первых четырех элементов являются катализаторами окисления не только на свету, но и в темноте. Уменьшение кол-ва двойных связей в полимере в присутствии добавок протекает во времени по ур-нию первого порядка. Фенолы, ароматич. амины и пиридин ингибируют окисление, причем *n*-аминофенол > α-нафтол > дифениламин > β-нафтол > резорцин, пиридин, анилин; фенол не ингибирует окисление. Максим. кол-во присоединившегося к полимеру O_2, равное ~23%, несколько уменьшается при повышении т-ры р-ции; одновременно увеличивается выход продуктов деструкции полимера. Эластичность и пластичность полимера в ходе окисления уменьшаются, причем пластичность теряется полностью уже при поглощении O_2, равном ~6%. Рефракция возрастает линейно с увеличением содержания O в полимере. А. П.

42666. О механизме термического разложения формамида. Луфт (Zum Mechanismus der thermischen Formamidzersetzung. Luft Norbert W.), Monatsh. Chem., 1955, 86, № 4, 671—676 (нем.)

Автор отвергает предположенный ранее (Schwab G.-M., Z. anorgan. allgem. Chem., 1950, 262, 41) механизм прямого гетероэлектронного распада формамида и предлагает радикально-цепную схему р-ции; возможно также протекание ионных р-ций, особенно в присутствии катализаторов. А. Р.

42667. Основной катализ гидролиза некоторых алифатических амидов и *n*-алкилбензоамидов. Паккер, Томсон, Вон (The base-catalysed hydrolysis of certain aliphatic amides and *p*-alkylbenzamides. Packer J., Thomson A. L., Vaughan J.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2601—2603 (англ.)

Скорость щел. гидролиза возрастает в последовательности: $(CH_3)_3CCONH_2$, $(CH_3)_2CHCONH_2$, $CH_3CH_2CONH_2$, CH_3CONH_2. Энергии активации ≈15 *ккал/моль*. Гидролиз ароматич. аминов ($C_6H_5CONH_2$, *n*-$CH_3C_6H_4CONH_2$, *n*-$C_2H_5C_6H_4CONH_2$, *n*-*изо*-$C_3H_7C_6H_4CONH_2$, *n*-*трет*-

$C_4H_9C_6H_4CONH_2$) протекает с одинаковой скоростью и значительно медленнее, чем гидролиз соответствующих алифатич. аминов. Р. К.

42668. Сольволиз 1-хлор-2-метилпропан-2-ола. Харви, Ригс, Стимсон (The solvolysis of 1-chloro-2-methylpropan-2-ol. Harvey G. J., Riggs N. V., Stimson V. R.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3267—3269 (англ.)

Кинетика сольволиза 1-хлор-2-метилпропан-2-ола (I) изучалась при 85 и 97° в воде и р-рах C_2H_5OH разной конц-ии. Скорость р-ции, величины энергии активации и предэкспоненциального множителя уменьшаются с увеличением кол-ва C_2H_5OH в р-ре. Скорость образования HCl-к-ты при сольволизе I следует ур-нию первого порядка вплоть до 75% превращения. Изомасляный альдегид (II) образуется со 100%-ным выходом. Авторы предполагают, что первой стадией р-ции является образование 2-метилпропан-1,2-диола, который затем переходит в II. А. Р.

42669. Щелочной гидролиз метилпропионата в смесях ацетон-вода и растворах различной ионной силы. Куинлан, Эймис (The alkaline hydrolysis of methyl propionate in acetone — water mixtures and solutions of different ionic strength. Quinlan John E., Amis Edward S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4187—4191 (англ.)

В смесях ацетон-вода с разной диэлектрич. постоянной ε и в водн. р-рах $NaNO_3$ при 15—35° р-ция следует второму порядку. Зависимости констант скорости р-ции от ε и ионной силы μ подчиняются установленным ранее ур-ниям (РЖХим, 1954, **44432**; Amis E. S., Jaffé G. J., J. Chem. Phys., 1942, **10**, 532). Величина энергии активации р-ции лежит в интервале 10,0—12,5 *ккал/моль*, а $\lg A$ равен 6,47—8,39 (A — предэкспоненциальный множитель в *л/моль сек*). А. Р.

42670. Кинетика реакции фенола с формальдегидом. Йонге, Дейкстра (La cinétique de la réaction entre le phénol et le formaldéhyde. Jonge J. der, Dijkstra R.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 136—138 (франц.)

При взаимодействии фенола (I) с формальдегидом в щел. среде образуются *о*- и *п*-оксиметилфенол, в кислой среде — диоксидифенилметаны. Кинетика введения первичной оксиметильной группы в фенол изучалась в разб. водн. р-рах (0,1—0,4 *моль/л*) при pH 2—11 и малых долях превращения (~10%). Скорость р-ции измерялась изменением конц-ии CH_2O. Р-ция бимолекулярная, 1-го порядка по I и по CH_2O. Константа скорости зависит от pH среды. При постоянной конц-ии CH_2O и pH<4 скорость р-ции пропорциональна конц-ии иона H^+, при pH 5—9 пропорциональна конц-ии иона OH^-, при pH>9 не зависит от конц-ии OH^-. Минимум скорости при pH 4,5. Авторы предлагают следующий механизм р-ции в кислой среде (стадия 2 определяет скорость р-ции). В щел. среде р-ция идет

1) $CH_2O + HA \rightleftharpoons C^+H_2OH + A^-$; 2) $C^+H_2OH + I \rightarrow$ [циклогексадиенильный катион: OH, H, CH_2OH, +] (II);

3) $II + A^- \rightarrow o\text{-}OHC_6H_4CH_2OH + HA$

между ионом фенолята и молекулами CH_2O. Отношение скоростей замещения в орто- и пара-положениях не зависит от pH р-ра. С. П.

42671. Влияние растворителя на скорость реакции. XI. Щелочной гидролиз этилбромида в смесях ацетон-вода. Томмила, Антикайнен (The influence of the solvent on reaction velocity. XI. Alkaline hydrolysis of ethyl bromide in acetone-water mixtures. Tommila Eero, Antikainen P. J.), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 5, 825—831 (англ.)

Изучался гидролиз этилбромида в присутствии небольших кол-в NaOH в смесях ацетон-вода разного состава при т-рах 25—75°. Скорость р-ции мало зависит от состава р-рителя. Константа скорости р-ции k имеет максимум при 18—27 вес.% ацетона в смеси; положение максимума зависит от т-ры. Энергия активации E и предэкспоненциальный множитель A также проходят через максимум при ≈18% ацетона; в этой точке E = = 22,0 *ккал/моль*, энтропия активации равна —7,9 энтр. ед. Различную зависимость этих величин от состава р-рителя при щел. гидролизе и сольволизе авторы объясняют тем, что в последнем случае переходный комплекс более полярен, чем начальное состояние, а в случае р-ции этилбромида и OH^- менее полярен, т. е. влияние сольватации в этих двух случаях противоположно. Зависимость $\lg k$ от $1/D$ (D — диэлектрич. постоянная р-рителя) проходит через максимум при 18—27 вес.% ацетона; положительная ветвь зависимости нелинейна, отрицательная — линейна. В противоположность некатализированному гидролизу, E и A в изодиэлектрич. точке мало отличаются от E и A в р-рителях постоянного состава. Предыдущ. сообщение см. РЖХим, 1956, 28508. А. Р.

42672. Влияние растворителя на скорость реакции. XII. Сольволиз алкилбензолсульфонатов в смесях ацетон-вода и диоксан-вода. Томмила (The influence of the solvent on reaction velocity. XII. The solvolysis of alkyl benzenesulphonates in acetone-water and dioxan-water mixtures. Tommila Eero), Acta chem. scand., 1955, 9, № 6, 975—978 (англ.)

Кинетика некатализированного гидролиза этил-(I), *н*-пропил-(II) и изопропилбензолсульфоната (III) в смесях ацетон-вода и диоксан-вода протекает по 1-му порядку относительно **I**, **II** и **III**. Скорость гидролиза увеличивается с увеличением кол-ва воды в смеси для **III** в гораздо большей степени, чем для **I** и **II**. При содержании H_2O в смесях>50% р-ция с **III** идет по 6-му порядку, а с **I** и **II** по порядку 3,6—3,8 относительно конц-ии H_2O; при меньшем кол-ве H_2O порядок составляет 2,5—1,7 для всех трех эфиров. Зависимость E и $\lg A$ от состава р-рителя имеет сложный характер; кривые для смесей ацетон-вода и диоксан-вода значительно расходятся в случае **III** и лежат близко для **I** и **II**. Зависимость $\lg k$ от D (k — константа скорости р-ции, D — диэлектрич. постоянная р-рителя) линейна в области от чистой воды до ≈80% ацетона. Автор принимает, что р-ция гидролиза может идти по механизму, промежуточному между S_N1 и S_N2. В р-рителях с высоким содержанием воды **I** и **II** реагируют по промежуточному механизму, а при кол-ве воды <50% по механизму S_N2. Гидролиз **III** идет по механизму S_N1. А. Р.

42673. Влияние растворителя на скорость реакции. XIII. Алкоголиз сульфоновых эфиров. Томмила, Ниэминен (The influence of the solvent on reaction velocity XIII. Alcoholysis of sulphonic esters. Tommila Eero, Nieminen Aila), Acta chem. scand., 1955, 9, № 6, 989—996 (англ.)

Скорость алкоголиза этилбензолсульфоната (I) в 3 раза меньше, чем изопропилбензосульфоната (II). При этом величины E и A больше для **II**, чем для **I**. Алкоголиз протекает для **I** по механизму S_N2, для **II** по промежуточному между S_N1 и S_N2. Прибавление ацетона и, в особенности, бензола к C_2H_5OH увеличивает E и A. Алкоголиз **II** в изопропаноле и смесях изопропанол-бензол идет медленнее, чем в этаноле и смесях этанол-бензол. Во всех случаях найдена линейная зависимость $\lg A$ от E. Изучена также кинетика р-ции **II** с изопропилатом Na в сухом изопропаноле при 40—60°. А. Р.

42674. Кинетика щелочного разложения 1,3-динитро-1,3-диазациклопентана. Д ж о н с (Kinetics of the alkaline decomposition of 1,3-dinitro-1,3-diazacyclopentane. J o n e s W a l t e r H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 3, 928—929 (англ.)

Константа скорости р-ции $CH_2N(NO_2)CH_2N(NO_2)CH_2$ (**I**) (РЖХим, 1954, 17996) с Na-метилатом в абс. метаноле в области т-р 30—58° изменяется от 0,00131 до 0,078 *л/моль мин*. Энергия и энтропия активации составляют 29,51 *ккал/моль* и 17,10 энтр. ед. Продукты р-ции не выделены. Предполагается, что р-ция протекает в две стадии (первая стадия определяет скорость р-ций): $I + OCH_3^- \rightarrow A + CH_3OH + NO_2^-$, $A + OCH_3^- \rightarrow B^- + CH_3OH$, где A—1,3-диаза-3-нитроциклопентен-1. Проведено сравнение поведения **I** и циклотриметилентринитрамина, исследованного ранее (РЖХим, 1955, 42621) И. С.-З.

42675. Кинетики деаминирования окисленных N,N-дизамещенных *п*-фенилендиаминов. Д у н (Kinetics of deamination of oxidized N, N-disubstituted *p*-phenylenediamines. T o n g L. K. J.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 12, 1090—1097 (англ.)

Изучена кинетика деаминирования окисленных N, N-дизамещенных *п*-фенилендиаминов (имеющих важное значение при образовании красителей в цветной фотографии) строения $R_1R_2NCCHCXC(NH_2\cdot Y)CH\cdot CH$, где R_1 и R_2 = H, CH_3, C_2H_5, $CH_3SO_2NHC_2H_4$, $CH_3SO_2N(CH_3)C_2H_4$, Y = HCl или H_2SO_4. Исследованы также *п*-$HOC_6H_4NH_2\cdot{}^1/_2(COOH)_2$ и солянокислый 2-метил-4-гидроксианилин. Указанные в-ва количественно окислялись феррицианидом калия; р-ция деаминирования образующихся хинондииминов проводилась при постоянном pH 7—12 в водн. р-ре при 25° и останавливалась введением кислого буфера до pH ~6. Вводимый затем α-нафтол образует с исходным хинондиимином краситель, кол-во которого определялось спектрофотометрически после экстракции бутилацетатом. Хинондиимины реагируют по схеме:

$$R_1R_2N^+{=}CCH{=}CXC({=}NH){-}CH{=}CH \xrightarrow{OH^-} \text{и т. д.}$$

Образование семихинонов в указанных условиях пренебрежимо мало. Авторы предполагают, что стадией, определяющей скорость р-ции, является взаимодействие OH^- с атомом C кольца, к которому присоединен замещенный атом N. Заместитель в кольце, который наводит на реагирующий атом C положительный заряд, повышает скорость р-ции. В соответствии с этим диимин с $R_1 = R_2 = C_2H_5$, X = H реагирует медленнее, чем диимин с $R_1 = R_2 = C_2H_5$, X = CH_3 благодаря дезактивирующему влиянию группы CH_3 на нуклеофильную атаку в мета-положении. Аналогично объясняется изменение скорости в случае других заместителей. Диимин с $R_1 = R_2$ = X = H реагирует с OH^- гораздо медленнее других в-в, и скорость деаминирования мало зависит от pH при pH>8; в кислой среде скорость увеличивается благодаря присоединению протона к одной из NH-групп. Авторы предполагают, что и для всех в-в механизм отщепления группы HN= состоит в гидролизе, катализируемом или некатализируемом H^+. А. Р

42676. Изменение концентрации перекиси водорода в продуктах горения смесей пропана или метана с воздухом при низких давлениях. П р о, Д е л ь б у р г о, Л а ф ф и т т (Sur les variations de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans les produits de combustion de mélanges de propane ou de méthane avec l'air aux basses pressions. P r o t N i c o l e P. M-me, D e l b o u r g o R a l p h, L a f f i t t e P a u l), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 19, 1306—1308 (франц.)

Область воспламенения смесей некоторых углеводородов с воздухом при низких давлениях (искровое поджигание) ограничена кривой, имеющей максимум и два минимума. Связь этого явления с изменением конц-ии H_2O_2 была изучена при горении смесей C_3H_8 или CH_4 с воздухом. Опыты проводились в струе в конич. трубке, охлаждаемой водой при *P* = 250 *мм* рт. ст. Пламя возникало при поджигании искрой, положение его зависело от состава смеси. Кривая изменения кон-ции H_2O_2 в зависимости от состава смеси C_3H_8 с воздухом имеет 2 максимума и минимум, соответствующие кривой воспламенения. В случае воспламенения смесей CH_4 с воздухом ни кривая области воспламенения, ни кривая H_2O_2 не имеют подобного хода. С. П.

42677. О пригодности одноразмерной модели фронта пламени. Ф р и с т р о м (Note on the validity of one-dimensional flame front models. F r i s t r o m R o b e r t M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1360—1361 (англ.)

Экспериментально проверялась обоснованность применения одноразмерной модели фронта пламени (РЖХим, 1955, 51534). Нормальные скорости пламени измерялись методом трассирующих частиц (РЖХим, 1955, 7191) в пламени бедной смеси пропана при различных скоростях потока (80—125 *см/сек*) и геометрич. формах пламени. Независимость полученных значений нормальной скорости от положения относительно оси симметрии пламени подтверждает обоснованность одноразмерной модели. А. С.

42678. Зона свечения при детонации эквимолекулярной ацетилено-кислородной смеси. Б е н н е т т, У э д а (Luminous zone in the detonation of equimolar acetylene-oxygen. B e n n e t t A r t h u r L., W e d a a H e n r y W.) J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1359—1360 (англ.)

Длительность и ширина зоны свечения в детонационной волне в смеси $C_2H_2 + O_2$ исследовались при давл. 2—50 *мм* рт. ст. в трубе квадратного сечения 10 *см*², отделенной диафрагмой от длинной трубы диам. 12 *см*, в которой смесь поджигалась искрой и устанавливалась стационарная детонационная волна. Длительность зоны свечения измерялась путем осциллографич. регистрации свечения с помощью фотоумножителя, а скорость волны — с помощью ионизационных щупов. С понижением давления от 50 до 2 *мм* рт. ст. длительность свечения возрастает от 1,5 до 7,6 μсек., а ширина зоны свечения — от 0,7 до 16 *мм*. Кол-во испускаемого света остается почти постоянным (16—20 усл. ед.) при снижении максим. интенсивности свечения от 29 до 6 усл. ед. А. С.

42679. О структуре детонационного фронта. Г и л к е р с о н, Д е й в и д с о н (On the structure of a detonation front. G i l k e r s o n W. R., D a v i d s o n N o r m a n), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 687—692 (англ.)

Структура фронта детонационной волны (ДВ) в смеси $H_2 + O_2$ исследовалась при начальном давл. 0,035 *атм* в ударной трубе диам. 15 *см* по изменению поглощения света, вызванного диссоциацией примешанного к горячей смеси J_2 (1%) при сжатии в ударной волне (УВ) до сгорания (детали метода см. РЖХим, 1956, 31975). Регистрация поглощения света производилась с помощью осциллографа и фотоэлектронных умножителей в 3 точках. ДВ устанавливалась при разрыве диафрагмы с перепадом давления >87, что соответствует т-ре в УВ >1140°K. Регистрация собственного свечения ДВ непосредственно следует за скачком интенсивности света, соответствующего прохождению УВ и уменьшению поглощения света J_2. Дли-

тельность р-ции в ДВ оценивается <2—3 μсек., а длина зоны <4—6 *мм*, что соответствует по расчету $<10^4$ столкновениям. В приведенном примечании Кистяковского указывается, что по его опытам в смеси $2H_2 + O_2$ при давл. 85—20 *мм* рт. ст. длительность р-ции в ДВ достигает 20 μсек. Расхождение приписывается особенностям ДВ в ударной трубе, не сопровождающейся волной разрежения и действием J_2. А. С.

42680. О гипотетической роли фотонного газа при детонации и горении твердых или жидких взрывчатых веществ. Зенгер (Über die hypothetische Rolle des Photonengases bei der Detonation und Verbrennung fester oder flüssiger Explosivstoffe. Sänger Eugen), Explosivstoffe, 1955, **3**, № 7, 85—88 (нем.)

Рассматривается гипотеза, согласно которой неравновесные излучения продуктов горения играют большую роль в процессе детонации твердых и жидких взрывчатых в-в, а также при горении пороха. Согласно этой гипотезе детонация твердых или жидких взрывчатых в-в сводится к трем следующим друг за другом стадиям: испарению взрывчатого в-ва, сжатию его паров и их горению. Испарение взрывчатого в-ва происходит под действием люминесцентного излучения. В случае горения пороха эта гипотеза приводит к выводу, что передача тепла от горящего газа к поверхности пороха происходит главным образом при помощи люминесцентного излучения, испускаемого зоной, в которой происходят хим. р-ции. М. Ф.

42681. О кинетике восстановления окислов железа газообразными восстановителями при низких температурах. Москвичева А. Г. Чуфаров Г. И., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 3, 510—513

Изучена кинетика восстановления окислов железа водородом и CO при 200—300°, при 240—260 *мм* рт. ст., а также при 0,01—0,1 *мм* рт. ст. Кривые восстановления мелкокристаллич. Fe_2O_3 водородом и CO имеют минимум при 11% восстановления, соответствующий окончанию перехода $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ и началу перехода $Fe_3O_4 \rightarrow \alpha$-Fe. Скорость восстановления Fe_2O_3 окисью углерода выше, чем водородом. Кривые восстановления крупных кристаллов Fe_2O_3 не имеют минимума при 11% восстановления, что объясняется авторами медленностью диффузии ионов Fe вглубь кристалла и одновременным протеканием восстановления до Fe_3O_4 и Fe. Скорость восстановления Fe_3O_4 до Fe окисью углерода ниже скорости восстановления Fe_3O_4 водородом, по мнению авторов, из-за меньшей адсорбции CO на Fe_3O_4. Энергия активации восстановления Fe_2O_3 водородом 16 200, Fe_3O_4 водородом 14 000, Fe_2O_3 окисью углерода 15 000 *ккал/моль*. О. К.

42682. Электронномикроскопическое изучение гидратации активной окиси алюминия. Добычин Д. П., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 4, 744—746

Методом электронной микроскопии обнаружена происходящая при комнатной т-ре медленная гидратация поверхности частиц активной γ-окиси алюминия атмосферной влагой. Д. Д.

42683. Термическое разложение гипонитрита серебра. Оза, Тхакер (The thermal decomposition of silver hyponitrite. Oza Trambaklal Mohanlal, Thaker Rajnikant Hariprasad), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 4976—4980 (англ.)

Изучено термич. разложение гипонитрита серебра $Ag_2N_2O_2$ (I) в вакууме при 160—480°, а также смесей I + Ag_2O при 150—480° и I + $AgNO_2$ при 120—160°. Показано, что первичной стадией является процесс: I = $Ag_2O + N_2O$, за которым немедленно следует р-ция I + $2Ag_2O = 2AgNO_2 + 4Ag$. Среди продуктов р-ции обнаружены также NO, NO_2, $AgNO_3$, образующиеся, по мнению авторов, при р-циях: $2AgNO_2 = AgNO_3 + Ag + NO$; $Ag_2O + NO_2 = AgNO_2 + Ag$; $AgNO_3 + NO \rightleftarrows AgNO_2 + NO_2$. Процесс I = 2 Ag + 2NO авторами в условиях опыта не наблюдался, ниже 150° I не окисляется окислами азота. В продуктах р-ции содержится также азот, происхождение которого авторы не объясняют. О. К.

42684. Термическое разложение стибина. Тамару (The thermal decomposition of stibine. Tamaru Kenzi), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1084—1088 (англ.)

Показано, что в статич. условиях при начальном давлении стибина (P_{SbH_3}) 100—500 *мм* рт. ст. и т-ре 10—45° SbH_3 очень медленно разлагается на стеклянной поверхности, но на поверхности Sb разлагается быстро и, по достижении определенной толщины слоя Sb, с воспроизводимой скоростью. Порядок р-ции — нулевой по H_2 и изменяется от 0,75 при 10° до 1 при 45° по SbH_3. Энергия активации 8,8 *ккал/моль* при P_{SbH_3} 400 *мм* рт. ст. и уменьшается с падением P_{SbH_3}. Хотя опытные данные удовлетворительно описываются ур-нием Лэнгмюра, однако входящие в это ур-ние константы, по мнению автора, не имеют физ. смысла. Анализ данных указывает на возможность капиллярной конденсации в условиях опыта. При разложении SbH_3 в D_2 при 25° не образуется HD, что указывает на отсутствие обмена H — D на поверхности Sb. Разложение смеси SbH_3 и дейтеростибина привело к образованию больших кол-в HD. По мнению автора, при высоких т-рах скорость процесса определяется хемосорбцией SbH_3 на поверхности Sb, при низких — десорбцией хемосорбированного H_2 с поверхности Sb. О. К.

42685. О каталитическом действии металлического серебра при термическом распаде оксалата серебра. Ерофеев Б. В., Осиновик Е. С., Изв. АН БССР, 1955, № 5, 177—180; Весці АН БССР, 1955, № 5, 164—166 (белорус.)

Изучено термич. разложение при 120, 125 и 130° препаратов оксалата серебра (I), не подвергавшихся обработке, подвергнутых облучению рассеянным солнечным светом, а также подвергнутых облучению, а затем растертых в агатовой ступке. Скорость р-ции во всех случаях сначала мала, затем проходит через максимум и снова падает. Максим. значение скорости разложения облученных препаратов I в 7—8 раз выше скорости разложения необлученных. Растирание вновь понижает максим. скорость в 3—16 раз. Полученные данные, по мнению авторов, доказывают каталитич. действие металлич. Ag, образующегося при разложении I. О. К.

42686. Изучение процесса распространения реакции в твердых фазах. Белькевич П. И., Осиновик Е. С., Изв. АН БССР, 1955, № 5, 149—160; Весці АН БССР, 1955, № 5, 140—151 (белорус.)

Изучена кинетика термич. разложения оксалата серебра (I) при т-рах 105, 110, 115 и 120° при одновременном измерении электропроводности образцов во время р-ции. При достижении максим. скорости р-ции, соответствующей 17—30% разложения, наблюдается резкий рост электропроводности, сопровождающийся взрывом препаратов. Кинетика распада до достижения максим. скорости описывается топокинетич. ур-нием Колмогорова — Ерофеева. Взрывное разложение I, по мнению авторов, доказывает автокаталитич. характер его распада, катализируемого твердыми продуктами р-ции Ag. Ag, внесенное извне в реакционную среду, не ускоряет процесса. По мнению авторов, автокаталитич. процесс при топохим. р-циях вызывается возникающей твердой фазой, связанной с кристаллич. решеткой исходного в-ва. О. К.

42687. Кинетика и механизм гетерогенных химических реакций, протекающих с участием твердых тел. Павлюченко М. М., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 1, 39—47

Экспериментальные данные по кинетике гетерог. хим. р-ций, протекающих с участием твердых тел, показывают, по мнению автора, что твердый продукт р-ции в контакте с кристаллами исходного в-ва не увеличивает скорости р-ции, за исключением р-ций разложения взрывчатых в-в. Ускорение р-ции во время ее протекания, по мнению автора, не может быть сведено к автокатализу продуктами р-ции и объясняется особенностями образования и роста зародышей новой фазы, распространением р-ции, начавшейся от активного центра, а в некоторых случаях и саморазогревом твердого тела в процессе р-ции. О. К.

42688. О кинетике и механизме реакций, протекающих с участием твердых тел. Ерофеев Б. В., Ж. физ. хим., 1955, 29, № 6, 1136—1138

Критические замечания к статье М. М. Павлюченко (см. пред. реф.) В. С.

42689. О каталитическом действии твердого продукта в гетерогенных химических реакциях (Ответ Б. В. Ерофееву). Павлюченко М. М., Уч. зап. Белорус. ун-та, 1955, вып. 24, 183—192

Дискуссионная статья (См. пред. реф.). А. Ш.

42690. Кинетическое исследование реакции углерода с водяным паром. Влияние температуры, парциального давления пара и природы угля на скорость газификации. Пилчер, Уокер, Райт (Kinetic study of the steamcarbon reaction. Influence of temperature, partial pressure of water vapor, and nature of carbon on gasification rates. Pilcher J. M., Walker P. L., Jr, Wright C. C.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 9, part 1, 1742—1749 (англ.)

Показано, что скорость газификации углей при парц. давлении паров воды p 31—358 *мм* рт. ст. растет при повышении т-ры от 1000—1450°. При 1000—1100° энергия активации E равна 40,7 *ккал/моль*, при более высокой т-ре наблюдаемая E падает, по мнению авторов, из-за диффузионных осложнений. Ниже 1100° на кинетич. кривых наблюдается период индукции, в течение которого поверхность углей делается пористой. Скорость р-ции зависит от $p: w = ap^{0,66}$ (a — константа) и растет с увеличением степени рентгеновской аморфности углей. При 1300° в газовом потоке достигается равновесие р-ции конверсии CO водяным паром. Предположено, что скорость р-ции определяется конц-ией адсорбированных газов на поверхности. О. К.

42691. Изотопный эффект кислорода (O^{18}) в реакции кислорода с медью. Бернстейн (Oxygen-18 isotope effect in the reaction of oxygen with copper. Bernstein Richard H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1797—1802 (англ.)

Изучено окисление Cu кислородом природного изотопного состава при 68—256° и 300—400°. Толщина полученных окисных пленок 150—2500 A. После р-ции наблюдалось накопление в окисной пленке O^{16}. Величина изотопного эффекта падает с ростом т-ры от 1,0254 до 1,0157. Наблюдаемая энергия активации 17 *кал/моль*. Изотопный эффект не зависит от давления O_2 в интервале 20—250 *мм* рт. ст. и от толщины окисной пленки. Механизм фракционирования O^{18}—O^{16} при окислении Cu, по мнению авторов, может определяться равновесием изотопного обмена между газообразным O_2 и хемосорбированными атомами O. О. К.

42692. Электронная структура и каталитическая активность твердых тел. Некоторые следствия из теории активированной адсорбции на катализаторах-полупроводниках. Жермен (Structure électronique et activité catalytique des solides. Quelques conséquenses de la théorie de l'adsorption activée sur les catalyseurs semi-conducteurs. Germain Jean-Eugène), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 11—12, 691—701; Discussion 701 (франц.)

Рассматривая литературные и собственные данные по теории активированной адсорбции на полупроводниках и по их каталитич. свойствам, показавшие существование зависимости между каталитич. активностью и электронной структурой полупроводников, автор предлагает теорию, согласно которой уменьшение теплоты адсорбции и увеличение энергии активации адсорбции по мере роста кол-ва адсорбированного в-ва зависят от высоты электронного уровня Ферми в катализаторах-полупроводниках. Эмпирич. способы приготовления катализаторов, как, напр., промотирование, предварительная обработка и т. п., по мнению автора, вызывают смещение уровня Ферми и соответственно изменение электронной структуры твердого тела. Предложенная теория позволяет аналитич. путем связать форму кривой изотермы адсорбции с кинетикой адсорбции и с каталитич. активностью полупроводников. См. также РЖХим, 1955, 9227, 23304; 1956, 25186. В. В.

42693. Электронные явления в катализе и адсорбции. Рогинский С. З. (Fenomenele electronice in catalize şi adsorbtie. Roghinski S. Z.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1955, **9**, № 3, 10—16 (рум.) См. РЖХим, 1956, 9385.

42694. Динамический механизм гетерогенного катализа. Кук, Облад (Dynamic mechanism of heterogeneous catalysis. Cook Melvin A., Oblad Alex G.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 7, 1456—1461 (англ.)

Методом теории переходного состояния рассматривается вопрос об изменении адсорбционного потенциала по мере заполнения поверхности в так называемой полосе хемосорбции. Результаты теоретич. анализа применены для объяснения опытных данных о скоростях активированной адсорбции. При простейших каталитич. процессах (орто-пара-превращение H_2, дейтерообмен) р-ция осуществляется просто в полосе хемосорбции; в более сложных случаях (напр., при каталитич. крекинге) необходимо рассматривать как полосу хемосорбции, так и активные центры катализатора. Предложена схема каталитич. действия, согласно которой на поверхности катализатора происходят быстрые флюктуационные переходы («flip — flop-переходы») между нормальным состоянием и состоянием активированного комплекса, представляющим собой некоторое определенное хим. соединение. С этой точки зрения рассмотрены р-ции гидрогенизации этилена на Ni, каталитич. крекинга и окислительно-восстановительных процессов. В. В.

42695. Влияние метода введения модифицирующей добавки на свойства окисных катализаторов. Жаброва Г. М., Фокина Е. А. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 6, 963—971

Изучено разложение H_2O_2 при 5—90° на MgO, чистой и с добавками 0,01—6,4% SnO_2. При пропитке MgO р-рами $(C_6H_5)_4Sn$ или $SnCl_4$ наблюдается резкий максимум каталитич. активности при малых кол-вах введенной SnO_2. Энергия активации E для пропитанных $(C_6H_5)_4Sn$ образцов MgO повышается от 13,0 для чистой MgO до 18,0 для MgO с добавкой 0,086% SnO_2 (в точке максимума активности) с последующим падением до 16,5 *ккал/моль*. Симбатно с E изменяется логарифм предэкспоненциального множителя в ур-нии Аррениуса. Зависимость активности катализаторов, полученных методом совместного осаждения солей Mg и Sn, от их состава характеризуется кривой с максимумом при 0,02% SnO_2 и минимумом при 1,0% SnO_2. Адсорбцион-

вая способность и уд. поверхность образцов с добавками SnO_2, внесенными в готовую MgO, растут, а образцов, приготовленных методом совместного осаждения, не изменяются при увеличении содержания добавки SnO_2; это, по мнению авторов, указывает на существование двух различных типов внедрения SnO_2 в MgO. О. К.

42696. **Влияние посторонних атомов на каталитические свойства и поверхностную структуру различных граней монокристалла меди. Гуотми, Каннингем** (Influence d'atomes etrangers sules proprietés Catalytiques et la structure superficielle de certaines faces d'un monocristal de cuivre. Gwathmey Allan T., Cunningham Robert E.), J. chim. phys. et phys. chim. biol., 1954, **56**, № 9, 497—504 (франц.)

Показано, что нанесение на различные грани монокристалла Cu небольших кол-в Zn, Ag (распылением в вакууме) или Cr_2O_3 (мокрым путем) сильно влияет на скорость каталитич. окисления H_2, на этих гранях и вызывает изменение формы кинетич. кривых, а также типа разработки поверхности граней. В случае добавок Zn и Cr_2O_3 наблюдалось очень быстрое образование порошкообразной Cu при р-ции. Добавки Ag вызывают изменение ориентации вновь образующихся граней. По мнению авторов полученные данные могут служить для объяснения действия промоторов. В. В.

42697. **Новый микрокаталитический хроматографический метод изучения каталитических реакций. Кокс, Тобин, Эмметт** (New microcatalytic-chromatographic technique for studying catalytic reactions. Kokes R J., Tobin H., Jr, Emmett P. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5860—5862 (англ.)

Описан метод изучения каталитич. р-ций углеводородов с помощью непрерывного хроматографич. анализа жидких и газообразных продуктов р-ции. Из микрореактора, в котором проводят каталитич. р-цию, продукты р-ции в струе H_2, He или N_2 поступают в термостатированную хроматографич. колонку, содержащую адсорбент в тонкораздробленном состоянии или взвешенный в подходящей жидкости (напр., в парафиновом масле, диоктилфталате), и далее в ячейку для регистрации временнóй зависимости теплопроводности газов, прошедших через колонку. Метод применен для изучения продуктов разложения 2,3-диметилбутана на промышленном катализаторе крекинга и дал удовлетворительные результаты. Метод может быть также применен для изучения р-ций с участием радиоизотопов, для чего в установку вводится Г.—М.-счетчик. Отмечена перспективность метода для изучения механизма процессов, а также возможность его использования для гомог. р-ций и р-ций при высоких давлениях. С. К.

42698. **Термомагнитный анализ каталитически активного никеля. Сабатка, Селвуд** (Thermomagnetic analysis of catalytically active nickel. Sabatka Jean A., Selwood P. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5799—5802 (англ.)

Ранее описанный метод термомагнитного анализа (РЖХим, 1956, 28548) улучшен и применен для изучения никелевых катализаторов: массивного Ni, скелетного Ni, никель-силикагелевого катализатора, полученного соосаждением, и нескольких образцов технич. Ni-катализаторов. Уд. намагниченность, измеренная в интервале т-р 20—670°K, при экстраполяции к 0 °K оказалась одинаковой для разных образцов и не зависящей от их дисперсности, т. е. массивный и дисперсный Ni имеют одинаковый магнитный момент при 0° K. Адсорбированный H_2 уменьшает намагниченность дисперсного Ni. О. К.

42699. **Термографический анализ магнийсиликатных катализаторов. Ростовцева И. В.**, Тр. Грозненск. нефт. ин-та, 1955, № 17, 82—89

Термографический анализ магнийсиликатных катализаторов показал наличие двух эндотермич. эффектов: при 150—160°, связанного с потерей адсорбированной воды, и при 375—525° с минимумом при 460—475°, связанного с потерей конституционной воды, а также одного экзотермич. эффекта при 825—850°. Экзотермич. эффект отсутствует у смесей $Mg(OH)_2$ и геля кремневой к-ты, просушенных до смешения, но наблюдается у систем, полученных совместным осаждением или смешением гидроокисей во влажной среде; автор объясняет его взаимодействием MgO и SiO_2 с образованием $MgSiO_3$ и Mg_2SiO_4. Образование безводн. силиката магния при прокаливании выше 800° ведет к полной потере активности катализатора. О. К.

42700. **Текстура катализаторов и ферромагнитные свойства при очень низких температурах. Вейль** (Texture des catalyseurs et propriétés ferromagnétiques a très basse température. Weil L.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 11—12, 715—717; Discuss. 717—718 (франц.)

Измеряя при различных т-рах время релаксации после намагничивания мелкодисперсных ферромагнитных порошков (у которых каждое отдельное зерно представляет собой единичный домен Вейса), можно с помощью ф-лы Нееля (Néel L., C. r. Acad. sci., 1949, **228**, 664) определить размеры зерен. Определяя для скелетного Ni-катализатора коэрцитивное поле и отношение остаточного магнетизма к предельному при т-рах от 2° K до комнатной, автор нашел, что в скелетном Ni-катализаторе имеется два типа зерен — относительно крупные (средний диам. $\sim$ 120 A) и мелкие (средний диам. $<$ 40 A). Обсуждается возможность применения этого метода к гранулометрич. анализу других металлич. катализаторов. В. В.

42701. **Структура и текстура катализаторов: никель на двуокиси кремния, согласно данным об их ферромагнитных свойствах. Хёколом, Брудер, Рейен** (Structure et texture des catalyseurs nickel sur silice d'aprés les propriétés ferromagnétiques. Heukelom W., Broeder J. J., Reijen L. L. van), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **56**, № 9, 474—481 (франц.)

На основании анализа кривых намагничивания частично восстановленных Ni-катализаторов, нанесенных на SiO_2, авторы приходят к выводу, что процесс восстановления этих катализаторов складывается из двух стадий: собственно восстановления и спекания с энергиями активации соответственно 20 и 42 *ккал/моль*. Магнитные и адсорбционные измерения показали, что диаметр частиц восстановленного Ni $\sim$ 50 A. Мельчайшие частицы Ni ферромагнитны и каждая представляет собой, по мнению авторов, один домен Вейса; зависимость степени намагничивания от напряженности поля подчиняется ф-ле Ланжевена. Авторы считают, что магнитный метод вполне пригоден для быстрого определения степени восстановления и спекания катализаторов. В. В.

42702. **Структура и текстура никелевых катализаторов, нанесенных на SiO_2. Схёйт, де-Бур** (Structure et texture des catalyseurs nickel sur silice. Schuit G. C. A., Boer N. H. de), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 9, 482—490 (франц.)

Изучение низкотемпературной адсорбции H_2, CO, N_2, C_2H_4, а также образования $Ni(CO)_4$ в струе CO и гидрирования C_2H_4 и C_6H_6 на серии приготовленных различными методами 10 Ni-катализаторах, нанесенных на SiO_2, показало, что доступность поверхности Ni для различных газов варьирует для изученных катализаторов от 0,28—0,96, и позволило сделать ряд заключе-

ний о структуре контактов (пористые структуры или тесно прилегающие к носителю кристаллы). Молекула N_2, адсорбированная при —196° на Ni, занимает площадь всего 7A², это истолковывается авторами как указание либо на двухслойную адсорбцию N_2 (хим. + + вандерваальсову), либо на ориентацию молекулы N_2 перпендикулярно к поверхности. Площадка, занимаемая атомом H (или молекулой CO), равна 6A², что, по мнению авторов, указывает на преимущественное развитие граней (100) и (111) на поверхности кристаллов Ni. О. К.

42703. Лабораторная установка для испытания катализаторов при атмосферном давлении. Шполянский М. А., Тр. Н.-и. и проектного ин-та азотной пром-сти, 1954, вып. 4, 257—261

Описана струевая лабор. установка для испытания катализаторов при взаимодействии паров двух хорошо смешивающихся жидкостей при атмосферном давлении. Установка позволяет в широких пределах варьировать условия испытания катализаторов, состав пропускаемой смеси, объемную скорость, т-ру (от 150 до 1100°). См. также: Шполянский М. А., Лихачева А. С., Завод. лаборатория. 1950, **16**, № 12, 1500. О. К.

42704. Способ ускоренного определения длительности действия катализаторов. Наумов А. И., Лаптева З. Г., Хим. пром-сть, 1955, № 7, 43—44

Способ ускоренного определения длительности действия катализаторов (периода с начала его работы до потери активности) заключается в измельчении его зерен и переводе при этом р-ции из диффузионной области в кинетич. При этом увеличивается скорость р-ции, а следовательно, можно значительно увеличить и скорость подачи реагентов. Эксперим. проверка метода показала, что при размельчении кусочков Al_2O_3-катализатора от 4—5 *мм* до 150—270μ время действия катализатора до потери активности снижалось от 700—1500 до 40—70 час. О. К.

42705. Смешанные адсорбционные катализаторы. I. Активность смешанных металлических катализаторов на сульфатах щелочно-земельных металлов при разложении перекиси водорода. II. Активность смешанных металлических катализаторов на сульфатах щелочно-земельных металлов при восстановлении *м*-нитрофенола. Зубович И. А., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 917—929; № 9, 1696—1705

I. Изучалась активность смешанных катализаторов типа A + B (A = 0,01—0,1 вес.% Pt, Pd; B = 0—0,7 вес.% Ag, Au, Pt), нанесенных на сульфаты Ca, Sr или Ba, в р-ции разложения H_2O_2 при 15—50°. Р-ция протекает по ур-нию 1-го порядка. Активность Pt и Pd при введении Ag до 0,055% уменьшается, при этом одновременно энергия активации возрастает от 6,6 до 21,5 *ккал/моль*. Введение Au приводит к уменьшению активности Pt, но оказывает положительное действие на активность Pd. Отмечено, что максимумы отравляющего или активирующего действия одного компонента на другой наблюдаются при их простейших стехиометрич. атомных соотношениях. С. К.

II. На тех же катализаторах проводилось восстановление *м*-нитрофенола. Ag оказывает в Pt-Ag и Pd-Ag катализаторах сильное отравляющее действие, зависимость которого от содержания Ag подчиняется экспоненциальному закону и, по мнению автора, согласуется с выводами теории активных ансамблей. Pd, наоборот, активирует Pt. Au активирует Pd и не дезактивирует Pt, максим. активация наблюдается при соотношении атомов Pd : Au = 1 : 2. В. В.

42706. Окисление окиси углерода на окиси хрома. Волц, Уэллер (The oxidation of carbon monoxide over chromic oxide. Voltz Sterling E., Weller Sol W.), J. Phys. Chem, 1955, **59**, № 6, 566—569 (англ.)

Показано, что во время окисления CO в смеси 70,9% CO + 29,1% O_2 при 100° на окиснохромовых катализаторах (К) восстановленных при 500° в H_2, резко падает электрич. сопротивление К (с 16,5·10⁷ до 1,4·10⁵ *омсм*), и имеет место значительное взаимодействие O_2 из объема с К, идущее, по мнению авторов, за счет водорода, необратимо адсорбированного на поверхности К; образующаяся H_2O отравляет К. На невосстановленных К эти эффекты не наблюдаются. Каталитич. активность К не зависит от их предварительной обработки в H_2 или O_2. С. К.

42707. Об окислах церия. III. Брауэр, Хольтшмидт (Über die Oxyde des Cers. III. Brauer G., Holtschmidt U.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **279**, № 3-4, 129—137 (нем.)

Изучалось каталитич. действие различных окислов на скорость восстановления CeO_2 водородом при 1000°. Наибольшим каталитич. действием обладают окислы Tb и Pr, что авторы связывают с образованием «искусственных» дефектных мест в решетке, а также со способностью этих элементов сравнительно легко изменять свое валентное состояние. Наименьший эффект вызывают окислы Al, La и Nd. Восстановление CeO_2 идет через образование новой фазы промежуточного окисла. Скорость процесса уменьшается по мере расходования CeO_2, что авторы объясняют образованием плотных нарастающих друг на друга слоев новой фазы. Полное восстановление чистого CeO_2 до Ce_2O_3 происходит за ~85 час., а CeO_2 с примесью 0,5% окислов La, Nd, U, Pr или Tb, соответственно, за 70, 71, 42, 26 и 25 час. Бóльшие добавки окислов не вызывают дальнейшего увеличения скорости восстановления CeO_2. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 15581. Н. П.

42708. Очистка газов от сернистых соединений методом окисления на активированном угле. Зельвенский Я. Д. В сб.: Гетерогенный катализ в хим. пром-сти, М., Госхимиздат, 1955, 399—405

Показано, что скорость каталитич. окисления H_2S кислородом на активированном угле в присутствии ускоряющего р-цию NH_3 определяется условиями транспорта реагирующих в-в к поверхности угля. Максим. кол-во образующейся S, поглощаемой активным углем, при 20—50° не зависит от т-ры и от относительной влажности газа, уменьшается в присутствии паров углеводородов, возрастает после удаления из угля минеральных примесей и при уменьшении размеров зерен угля. Найден эффективный сорт отечественного угля («С-уголь»), рекомендуемый автором для промышленной очистки от H_2S. При окислении сероокиси углерода эффективен уголь с иной пористой структурой, требуется больший расход NH_3, наблюдается резкий оптимум влажности и большая часть продуктов окисления задерживается в виде связанной серы. Сероуглерод при обычных т-рах не окисляется, а лишь адсорбируется. С. К.

42709. Каталитические реакции с переходом электронов. Уэйнд (Catalysed electron-transfer reactions. Waind G. M.), Chemistry and Industry, 1955, № 43, 1388 (англ.)

Р-ция $PtF_6^{2-} + 6J^- \rightleftarrows PtJ_6^{2-} + 6F^-$ (1), так же как р-ция между Fe^{3+}- и J^--ионами, ускоряется платиновой чернью, но не ускоряется углем. По мнению авторов, р-ция (1) включает переход Pt(4+)→Pt(3+), т. е. в этом случае, как и в ряде других неорганич. р-ций, одной из стадий процесса является переход электронов, а не атомов или групп, а катализатор действует как проводник. О. К.

42710. Удельная каталитическая активность металлов IV периода в отношении реакции синтеза аммиака. Щеглов О. Ф., Боресков Г. К.,

Слинько М. Г., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 1, 123—125

Изучалась каталитич. активность Cr, Fe, Co, Ni в р-ции синтеза NH_3 проточно-циркуляционным и проточным методами при т-рах 375—650°. Кинетика р-ции отвечает ур-нию М. И. Темкина и В. А. Пыжева (Ж. физ. химии, 1939, **13**, 851) со значением показателя степени α для Cr, Fe, Co, Ni соответственно 0,8; 0,5; 0,1 и 0,25; энергия активации для Cr, Co, Ni ~55 000 *кал/моль*, для Fe в интервале 425—450° 40 000—44 000 *кал/моль*. Уд. каталитич. активность Fe максимальна, она на 3 порядка больше, чем у Ni, на 4 порядка больше, чем у Cr, и в 30 раз больше, чем у Co. Уд. активности чистого Fe и Fe, промотированного K_2O и Al_2O_3, близки. По мнению авторов, максим. каталитич. активность Fe обусловлена оптимальной величиной энергии связи этого катализатора с N_2. С. К.

42711. Микроскопическое изучение плавленных катализаторов синтеза аммиака. II. Электронномикроскопические и ионномикроскопические исследования. Осуми (アンモニア合成用熔融觸媒の顯微鏡的研究. 第 2 報. 陰極電子顯微鏡及び表面インオ顯微鏡による觀察. 大隅義男), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 4, 308—311 (япон.)

Получены электронные и ионные эмиссионные изображения восстановленных H_2 промотированных катализаторов синтеза NH_3. Эмиссия положительных ионов, являющихся, как было показано путем отклонения их в магнитном поле, ионами K, имеет место у этих катализаторов при тех же т-рах, что и электронная эмиссия. Часть I см. там же, 1952, **73**, 808. Ю. М.

42712. Микроскопическое исследование плавленных катализаторов синтеза аммиака. III. Включения, обладающие слабыми ферромагнитными свойствами, и их выделение для рентгеновского анализа. IV. Разложение аммиака на двух различных составных частях катализатора. Осуми (Microscopic studies on fused catalysts for ammonia synthesis. III. Weak ferromagnetic inclusions and their isolation for X-ray study. IV. Decomposition of ammonia over two different constituents. Osumi Yoshio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, **26**, № 9, 519—523; 1955, **28**, № 3, 156—161 (англ.)

III. Получены данные о природе и составе обнаруженных ранее (Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1952, **73**, 808) типах зерен порошкообразных плавленных Fe-катализаторов (K) синтеза NH_3, промотированных 0—10% Al_2O_3, 0—1% K_2O, CaO или MgO. Более ферромагнитные частицы A могут быть отделены от слабее ферромагнитных зерен B с помощью магнита. Порошок B обнаруживает сильную эмиссию в эмиссионном электронном микроскопе. Содержание K_2O в зернах A не выше 0,58%, а в зернах B 1,98—4,00%, CaO — соответственно 0,46 и 2,41%. В K содержится 92,0—96,9% A и 3,1—8,0% B. На рентгенограммах A из образцов, не содержащих Al_2O_3, найдены линии магнетита, а также α-Fe_2O_3 или FeO, а при наличии в образцах Al_2O_3 независимо от других промоторов,— только линии магнетита. Кристаллич. структуры A и B из образцов, содержащих K_2O и Al_2O_3 (независимо от содержания других промоторов), а также образца, полученного сплавлением Fe_3O_4 с K_2O и 5% Al_2O_3, близки. По мнению автора, введение K_2O видоизменяет шпинельную структуру магнетита, снижая степень симметрии решетки. Е. К.

IV. Исследована каталитич. активность образцов A, B и исходного AB по отношению к распаду NH_3 при 400—500° в проточной аппаратуре, приспособленной для работы с малыми кол-вами K (0,5 *г*) и газов (2—3 *см³/мин*). Активности неразделенного порошка AB, содержащего 1% K_2O, 5% Al_2O_3 и выделенного из него A, близки между собой и больше активности B. Кажущаяся энергия активации разложения NH_3 в смеси 30% NH_3 + 70% H_2 на B равна 30 *ккал/моль*, на A 25 *ккал/моль*. Пары воды и CO отравляют B в той же степени, как A и AB. При 830° за 1 час происходит незначительное и обратимое для AB, но заметное и необратимое для его фракции B падение активности, объясняемое автором миграцией и испарением K_2O. Промотированный 5% Al_2O_3 K и смесь его с 3% порошка B активнее B и меньше дезактивируется при 830°. Активность K, не содержащего K_2O, не повышается при добавке порошка B, богатого K_2O. Д. Д.

42713. Определение стехиометрического числа реакции синтеза аммиака при 29,5 *атм*. Эномото, Хориути, Кобаяси (Determination of stoichiometric number of ammonia synthesis reaction at 29.5 atm. Enomoto Saburo, Horiuti Juro, Kobayashi Haruo), (北海道大學觸媒研究所紀要, Хоккайдо дайгагу сёкубай кэнкюдзё киё, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1955, **3**, № 3, 185—203 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1956, 15661) изучались р-ции синтеза и разложения NH_3 в статич. системе при 29,5 *атм* и т-рах 450—492° на дважды промотированном железном катализаторе вблизи равновесия, с использованием изотопа N^{15}. Стехиометрич. число n в среднем близко к 2, откуда сделан вывод, что скорость синтеза NH_3 определяется скоростью взаимодействия адсорбированного азота (или промежуточных продуктов его гидрирования) с водородом. С. К.

42714. Влияние поверхностноактивных веществ на свойства магнийсиликатных катализаторов. Ростовцева И. В., Тр. Грозненск. нефт. ин-та, 1955, № 17, 90—109

Изучено изменение свойств магнийсиликатного катализатора (K), приготовленного методом совместного осаждения гидроокисей Si и Mg при добавка к K перед высушиванием поверхностноактивных (ПА) в-в. В качестве ПА добавок использованы изоамиловый, циклогексиловый и октиловый спирты, масляная, олеиновая и нафтеновые к-ты при конц-иях 0,001—0,15 *моль/л*. ПА добавки вызывают уменьшение насыпного веса K и повышение их каталитич. активности по отношению к крекингу газойля при 475° в 1,3—1,6 раза. При увеличении кол-ва введенных ПА добавок активность проходит через максимум. С увеличением мол. веса добавки эффективность ее действия снижается. Показано, что в присутствии ПА в-в структура K делается более крупнопористой, растет доступность его внутренней поверхности и приблизительно пропорционально ей его каталитич. активность. Полученные данные, по мнению автора, свидетельствуют о роли сил капиллярной контракции при формировании магнийсиликатных K. О. К.

42715. Образование ацетонитрила при взаимодействии олефинов с аммиаком в присутствии окисных катализаторов. Платэ А. Ф., Вольпин М. Е. В сб.: Гетерогенный катализ в хим. пром-сти. М., Госхимиздат, 1955, 481—492

Показано, что при взаимодействии этилена, пропилена, изобутилена, триметилэтилена, гептена с NH_3 в проточной системе при атмосферном давлении и т-рах 350—630° на окисных алюмомолибденовых, U-, W-, V-, Cr-катализаторах (K) образуется ацетонитрил (14,7—41,6 мол.%), а также цианистый аммоний и продукты гидрирования и крекинга углеводородов и разложения NH_3. Образование CH_3CN начинается при 420° и с ростом т-ры проходит через резкий максимум. Выход CH_3CN увеличивается с ростом парц. давления олефина, а также с возрастанием до определенного предела продолжительности предваритель-

ного восстановления К и снижается при введении небольших кол-в O_2. H_2S необратимо отравляет К. Изучено влияние содержания окисла металла, а также щел. и кислых добавок на активность К. Предложен механизм процесса — присоединение NH_3 по правилу Марковникова с последующим дегидрированием и крекингом. С. К.

42716. **Предвидение состава катализаторов синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода. Полякин Ю. Л.,** Тр. Грозненск. нефт. ин-та, 1955, № 17, 27—57

Рассмотрено большое число эксперим. и теоретич. данных, подтверждающих концепцию автора, согласно которой промежуточными стадиями синтеза являются гидроконденсация CH_2-радикалов с CO и последующая дегидратация, протекающие на границе металл/окисел. Считая необходимым условием гидроконденсации правильное чередование CH_2 и CO на расстояниях, соответствующих образующейся молекуле углеводорода, автор формулирует основные требования, которым должны удовлетворять компоненты катализаторов синтеза. Рассчитаны оптимальные соотношения компонентов, обеспечивающие наивысшую каталитич. активность за счет максим. протяженности межфазовых границ. Показано, что приведенные положения объясняют многочисленные факты, касающиеся катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2. Библ. 100 назв. М. С.

42717. **Кинетика реакции декарбоксилирования жирных кислот на двуокиси тория. Куриакосе, Юнгерс** (La cinétique de la décarboxylation des acides gras sur la thorine. Kuriacose J. C., Jungers J. C.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, 64, № 9—10, 502—534 (франц.; рез. англ.)

В статич. условиях изучена кинетика р-ций разложения CH_3COOH (1) и C_2H_5COOH (2) до соответствующих кетонов над ThO_2 при 250—300°. Р-ция (1) подчиняется ур-нию 1-го порядка, р-ция (2) — ур-нию 3-го порядка. Р-ции (1) и (2), а также разложение валериановой и изовалериановой к-т, изучались и в динамич. условиях, причем было показано, что на поверхности катализатора р-ция протекает по 2-му порядку. При р-ции (1) установлено тормозящее влияние продуктов р-ции и определены их относительные адсорбционные коэфф. при 275°, равные для CH_3COCH_3 0,05—0,068; $C_2H_5COC_2H_5$ 0,52—0,6; CO_2 0,118—0,21; H_2O 0,51—0,68. Торможение водой сильнее сказывается вначале и слабее в конце р-ции. Авторы указывают, что полученные ими результаты могут быть полностью объяснены с позиций теории Лэнгмюра и Хиншелвуда и что кетонизация жирных к-т является поверхностной каталитич. р-цией 2-го порядка, идущей через промежуточное образование ацетата тория. В. В.

42718. **Превращения углеводородов на окисно-металлических катализаторах при повышенных температурах и давлениях водорода. Шуйкин Н. И.,** Уч. зап. Азерб. ун-та, 1955, № 8, 23—37 (рез. азерб.)

Обзор опубликованных работ автора и его сотрудников по исследованию каталитич. превращений циклопентана, метилциклопентана, циклогексана, *н*-гексана, *н*-гептана и *н*-октана над платиноглиноземным катализатором при 460° и давлении H_2 15—20 *атм*. Рассмотрены также превращения *н*-гептана в контакте с низкопроцентными Pt-, Pd-, Rh- и Ru-катализаторами, нанесенными на силикагель, и превращения *н*-декана в присутствии Pt-глинозема при давлениях H_2 20—30 *атм*. В. В.

42719. **Кинетика каталитической дегидрогенизации аминов. Баландин А. А., Васюнина Н. А.,** Докл. АН СССР, 1955, 105, № 5, 981—984

Каталитическая дегидрогенизация 2-аминопентана, 2-метил-4-аминопентана, 2,4—диметил-3-аминопентана и 1-диэтиламино-4-аминопентана над Pd-асбестом и Ni/Al_2O_3 при 270—340° протекает без побочных р-ций с образованием соответствующих кетиминов и водорода, согласно ранее выведенному кинетич. ур-нию (Ж. общ. химии, 1942, 12, 135). Энергия активации E зависит от строения соответствующего амина и равна ~10 000 *кал/моль* над Pd и ~9600 *кал/моль* над Ni/Al_2O_3. Авторы считают, что приблизительное постоянство E свидетельствует об одинаковой ориентации молекул аминов. В 1-фенил-1-аминопропане над ThO_2 при 360—460° параллельно с дегидрогенизацией протекает и дезаминирование, причем E для обеих р-ций одинакова, а скорость первой р-ции в 2 раза больше скорости второй. В. В.

42720. **Определение стабильности активности алюмосиликатного катализатора. Рабинович Э. И.** В сб.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, М., Гостоптехиздат, 1955, 297—302

Описан метод быстрого искусств. отравления алюмосиликатного катализатора обработкой его водяным паром при 750° в течение 1, 6, 12, 18 и 24 час. с определением активности после каждого этапа обработки. Метод хорошо воспроизводит отравление катализаторов, наблюдающееся при длительной работе в промышленных условиях, и позволяет проводить лабор. оценку стабильности катализаторов и уровня стабильной активности. Описан также метод и аппаратура для ускоренного определения стабильности (так называемого индекса стабильности активности катализатора) путем определения индекса активности и насыпного веса образца после 6-часовой обработки водяным паром при 750°. В. В.

42721. **Природа активных центров алюмосиликатных катализаторов и кинетика каталитического крекинга углеводородов. Панченков Г. М.** (La nature des centres actifs des catalyseurs aluminosiliciques et la cinétique du cracking catalytique des hydrocarbures. Pantcenkoff G.-M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, 51, № 11-12, 740—750, Discuss. 751 (франц.)

Изложение результатов автора по изучению структуры и каталитич. свойств природных и синтетич. алюмосиликатов, а также кинетики и механизма крекинга углеводородов. А. Ш.

42722. **Исследование окисно-алюминиевых катализаторов. IV. Образование диэтиланилина путем конденсации этилового спирта с этиланилином. Манро, Вашингтон** (Studies on alumina catalysts. IV. The production of diethylaniline by condensation of ethanol and ethylaniline. Munro L. A., Washington R. A.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 10, 1502—1507 (англ.)

Реакция исследована при 300° над различными Al_2O_3-катализаторами, содержащими от 0 до 9,4% остаточной H_2O. Максим. активностью при образовании диэтиланилина, как и при дегидратации C_2H_5OH и муравьиной к-ты, обладают катализаторы с 5,2% H_2O. Минимумы активности во всех трех р-циях также приходятся на катализаторы с одинаковым содержанием H_2O. Рентгенографически показано, что эти колебания активности не связаны со структурными изменениями при дегидратации. Предложен механизм р-ции получения диэтиланилина через промежуточное образование диэтилового эфира. Предыдущее сообщение см. Canad. J. Res., 1943, 21, 21. В. В.

42723. **Механизм реакции разложения гексанола-1 и ди-*н*-гексилового эфира над окисью алюминия в проточной системе. Лангер, Уокер** (Reaction mechanism of 1-hexanol and di-*n*-hexyl ether over alumina in a flow system. Langer Robert M., Walker Charles A.), Industr. and Engng. Chem., 1954, 46, № 6, 1299—1305 (англ.)

Изучено разложение гексанола-1 (I) и ди-*н*-гексилового эфира (II) над продажной активированной Al_2O_3 при 320—370°. Определены выход олефина (III) при разложении I и II, выход II при разложении I и выход I при разложении II. Показано, что при данной глубине распада I или II состав продуктов р-ции не зависит от т-ры, кол-ва катализатора, давления, объемной скорости струи, а также от диаметра реакционного сосуда. Найдены следующие не зависящие от т-ры отношения констант скоростей р-ций: $K_{1\to3}$: $K_{1\to2} = 0,70$; $K_{2\to3}$: $K_{1\to2} = 0,50$; $K_{2\to1}$: $K_{1\to2} = 1,04$. На основании кинетич. расчетов авторы приходят к выводу, что общая скорость р-ции определяется либо скоростью адсорбции исходных в-в, либо истинной скоростью р-ции на поверхности катализатора. В. В.

42724. **О химическом строении веществ, обладающих поглотительной способностью и каталитической активностью. Алесковский В. Б.** В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 569—587

Автор рассматривает сорбенты и катализаторы как высокомолекулярные в-ва, в однотипном строении которых он различает «остов (ненасыщенный макрорадикал) и облекающие его атомы или группы атомов». Сохранение активности катализаторов при их хим. изменениях во время работы обусловлено, по мнению автора, образованием псевдоморфоз — «в-в с одним и тем же остовом, но разным составом». Описаны наблюдения над свойствами силикагеля при сорбции им различных в-в при термич. обработке. Автор считает, что рентгеновские исследования окиси железа в процессе катализируемого ею беспламенного горения водорода подтверждают его точку зрения. С. К.

42725. **Электрохимические и каталитические свойства платино-палладиевого сплава (1:10). Сокольский Д. В., Омарова С. Р.,** Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 5, 977—979

Изучалось гидрирование этилметилвинилкарбинола, винилфенилового эфира, 1-метил-2-винилгексаметиленола-2, диметилацетиленилкарбинола и тетраметилбутиндиола в жидкой фазе при т-рах 20—50° на Pt-Pd-сплаве (1 : 10), компактном (К-I) и порошкообразном (К-II). Гидрирование двойных связей протекает по ур-ниям 1-го порядка, гидрирование тройных связей по смешанному порядку. Скорость р-ции на К-II значительно больше, чем на К-I, в обоих случаях гидрирование идет при одинаковых потенциалах. В кислой среде активность К-I и К-II выше, чем в щел., потенциал катализатора, как указывают авторы, соответствует покрытию поверхности во время р-ции адсорбированным водородом. Активность К-I и К-II в щел. среде быстро падает вследствие отравления полимеризующимися продуктами р-ции. Отмечено, что свойства изученных катализаторов напоминают свойства скелетного Ni; большая активность К-I и К-II, по сравнению с чистым Pd, связана, по мнению авторов, с большим кол-вом хим. адсорбированного водорода. С. К.

42726. **К вопросу о влиянии природы растворителя на скорость гидрирования. Сокольский Д. В., Ержанова М. С.,** Вестн. АН КазССР, 1955, № 2, 75—79

Изучалось влияние pH среды на скорость гидрирования циклогексена, гексина и гексена-1 на Pt-Pd сплаве в спирт. р-рах при 25, 40, 50°. При гидрировании гексина в р-ре KOH р-ция идет лишь до образования гексена-1, который начинает гидрироваться, если в р-р добавляется к-та. Гидрирование гексена прекращается уже в 0,007 н. р-ре KOH, а при постепенной нейтр-ции р-ром H_2SO_4 — вновь начинается и идет с большей скоростью. Гидрирование гексена-1 прекращается при той же конц-ии KOH. Указанные явления связываются авторами с изменением прочности связи водорода с катализатором. С. К.

42727. **Гидрирование тетраметилбутиндиола на скелетном никелевом катализаторе под повышенным давлением. Попов О. С., Сокольский Д. В.,** Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 4, 731—734

На основании измерений электрохим. потенциала (Докл. АН СССР, 1952, **83**, 873) скелетного Ni-катализатора, а также скорости поглощения H_2 в процессе гидрирования тетраметилбутиндиола авторы делают вывод о ступенчатом избирательном течении процесса. Гидрирование ацетиленового гликоля происходит при более анодном значении потенциала катализатора, чем гидрирование этиленового гликоля, и при меньших значениях энергии активации. С повышением т-ры от 0 до 60° энергия активации падает от 4500 до 2200 для ацетиленового гликоля и от 8500 до 4500 *кал/моль* для этиленового гликоля. Авторы объясняют избирательное гидрирование и остальные наблюденные факты избирательной адсорбцией сначала тройной связи ацетиленового гликоля, а затем образующейся двойной связи этиленового гликоля. Д. Д.

42728. **Изменение катализаторов Pt-на угле со временем. Сокольский Д. В., Гильдебранд Е. И.,** Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 766—771

Изучалась активность Pt-катализаторов, нанесенных на уголь, в р-циях гидрирования диметилацетиленилкарбинола (I) и пикриновой к-ты (II) в жидкой фазе при т-ре 35°. Уд. активность катализаторов при изменении степени покрытия поверхности угля платиной от 0,001 до 0,008 проходит через два максимума и минимума; после хранения 1 год максимумы сдвигаются в сторону больших конц-ий Pt. На кривых общей активности, после хранения катализаторов 1 год, точки перегиба делаются более отчетливыми. Потенциал катализаторов, измеренный по ранее разработанному методу (Сокольский Д. В., Друзь В. А., Ж. физ. химии, 1952, **26**, 364), в процессе р-ции возрастает. Кинетич. кривые гидрирования I отвечают р-ции первого порядка, в случае гидрирования II — кривые имеют S-образную форму. С. К.

42729. **Кинетика каталитической гидрогенизации в жидкой фазе. Сокольский Д. В.** В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 588—607

Изложение работ, выполненных в лаборатории автора, по гидрогенизации жидких непредельных соединений на катализаторах VIII группы периодической системы. Высказаны представления о механизме процесса, частично изложенные ранее (РЖХим, 1955, 54675). С. К.

42730. **Модифицирование как каталитический процесс. Тютева Н. Д.,** Изв. Томского политехн. ин-та, 1954, **75**, 422—427

Предположено, что при быстром охлаждении металлич. слитков захватываются примеси («модификаторы»), активирующие поверхность металла, промотирующие образование карбидов и твердых р-ров и вызывающие изменения микротвердости, режущих свойств и т. д. На кривых зависимостей свойств сплава от кол-ва модификатора наблюдается максимум, аналогичный максимуму на кривой зависимости константы скорости каталитич. р-ции от содержания модифицирующей добавки. О. К.

42731 К. **Катализ. Том 3. Гидрогенизация и дегидрогенизация. Эммет** (Catalysis. Vol. 3. Hydrogenation and dehydrogenation. Ed. Emmett Paul Hugh. Reinhold, 1955, 504 p., 12.50 doll.) (англ.)

42732 Д. Изучение кремнийорганических свободных радикалов. Кертис (A study of organosilicon free radicals. Curtice Jay Stephen. Abstr. doct. thes. Chem., Iowa State Coll., 1953—1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, **29**, № 3, 399—400 (англ.)

42733 Д. Аналитическое изучение автоокисления олефиновых жиров. Фогель (Analytisch-chemische Studien über die Autoxydation der olefinischen Fette. Vogel Roland. Diss., Math.-naturwiss. F., Berlin., 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1377 (нем.)

42734 Д. Измерения скорости и фотографическое изучение горения и детонации взрывчатых газовых смесей. Шюллер (Über Geschwindingkeitsmessungen und fotografische Untersuchungen der Verbrennung und Detonation explosibler Gasgemische. Schüller Walter. Diss. T. H. F. f. Math. u Physik, Darmstadt, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 21, 1541 (нем.)

42735 Д. Опыты по каталитическому воздействию на кристаллизацию германия. Балтерс (Versuche zur katalytischen Beeinflussung der Kristallisation des Germaniums. Balters Helmut. Diss. Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1364 (нем.)

42736 Д. Кинетика восстановления окислов железа твердым углеродом. Лисняк С. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1955

См. также: Реакционная способность и строение 42280, 42283, 42284, 42329. Кинетика и механизмы р-ций 42741, 42916, 43051—43053, 43059—43061, 43064, 43097, 43141, 43228, 43339, 43427, 43434. Гетерогенный катализ: неорг. катализ 43746, 44112; орг. катализ 43068, 43108, 43133, 43137, 43140, 43145—43147, 43164, 43172, 43178, 43193, 43263, 43283, 43285, 43286, 43297, 43300, 43306, 43730, 44226, 44227, 44278, 44279, 44286, 44287, 44297, 44298, 44300, 44317, 44320, 44368, 44372, 44374, 44377, 44380—44383, 44390, 44391, 44406, 44408, 44412, 44413, 44438, 44439, 44441, 44443, 44467, 44472, 44475, 44485, 44488. Катализаторы 44290—44292, 44319, 44395, 45550—45554, Топохимия 43751, 43902, 44512. Др. вопр. 42163, 43665

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

42737. Сенсибилизированный ртутью фотораспад закиси азота. Цветанович (Mercury photosensitized decomposition of nitrous oxide. Cvetanović R. J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1203—1207 (англ.)

Исследована р-ция N_2O с атомами Hg ($^3P_1$) с целью установления первичного акта взаимодействия: $Hg(^3P_1) + N_2O \rightarrow NO(^2\Pi) + N(^4S) + Hg(^1S_0)$ или $Hg(^3P_1) + N_2O \rightarrow N_2(^1\Sigma) + O(^3P \text{ или } ^1D) + Hg(^1S_0)$ (1). Р-ция проводилась в статич. и циркуляционных условиях при 23° и давл. 10—600 *мм* рт. ст. Основными продуктами являются N_2 и O_2 в отношении близком 2 : 1. Автор приходит к выводу, что первичным актом является р-ция (1). Г. Л.

42738. Относительные эффективности тушения резонансного излучения ртути и отсутствие их температурной зависимости. Механизм сенсибилизированного ртутью фоторазложения насыщенных углеводородов. Цветанович (Relative efficiencies of quenching of mercury resonance radiation and their temperature independence. Mechanism of mercury photosensitized decomposition of saturated hydrocarbons. Cvetanović R. J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1208—1214 (англ.)

Относительные эффективности тушения возбужденных атомов ртути Hg 6 ($^3P_1$) изучались в бинарных смесях N_2O с *н*-C_4H_{10}, C_2H_6 и C_2H_4 при 23 и 124° в статич. и циркуляционных условиях. Неконденсируемые в жидком N_2 продукты состоят из N_2, H_2, CO и малых кол-в CH_4. Квантовый выход N_2 (Φ_{N_2}) не зависит от т-ры и подчиняется ур-нию $1/\Phi_{N_2} = \alpha\,[1 + \beta\,(RH)/(N_2O)]$, где $\alpha \approx 1{,}3$, а β представляет относительные суммарные эффективности тушения для смеси. Из этих данных вычислены относительные поперечные сечения тушения (σ) для N_2O, C_2H_6 и C_2H_4, равные 12,6; 0,10 и 22 A² в предположении, что $\sigma_{н\text{-}C_4H_{10}} = 3{,}6$ A². Для смеси N_2O + *н*-C_4H_{10} наблюдается линейная зависимость $1/\Phi_{H_2}$ от $(N_2O)/(н\text{-}C_4H_{10})$. Для N_2O и *н*-C_4H_{10} определены относительные эффективности тушения в основное состояние и соотношение между тушением в основное и метастабильное Hg6($^3P_0$) состояния и не обнаружено зависимости этих величин от т-ры. Г. Л.

42739. Фотохимическое разложение иона MnO_4^- в воде. Зиммерман (Photochemical decomposition of aqueous permanganate ion. Zimmerman George), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 825—832 (англ.)

Квантовый выход (КВ) фотохим. разложения иона MnO_4^- — в воде (образование O_2) составляет для λ 2537, $5{,}4 \cdot 10^{-2}$, λ3650 $2{,}1 \cdot 10^{-3}$, λ5640 $1{,}4 \cdot 10^{-5}$. КВ не зависит от pH в области 6,8—14, а также от интенсивности света. Опыты с водой, содержащей O^{18}, показали, что образование O_2 происходит исключительно из MnO_4^-. Высказано предположение, что возбужденный ион MnO_4^- быстро переходит на высокие колебательные уровни основного состояния. Величина КВ определяется соотношением между скоростью распада и скоростью установления теплового равновесия со средой. Конц-ия образующегося O_2 определялась по тушению фосфоресценции трипафлавина, адсорбированного на силикагеле. В. К.

42740. Скорость обратного превращения облученного твердого нитропентамминокобальт (3+) хлорида. Аделль (Die Geschwindigkeit der Rückwandlung von bestrahltem festem Nitropentamminkobalt (III)—chlorid. Adell Birger), Z. anorgan und allgem. Chem., 1955, **279**, № 3-4, 219—224 (нем.)

Желтый нитропентамминокобальт (3+) хлорид при действии солнечных лучей переходит в красное соединение, которое затем в темноте снова принимает первоначальную окраску. Темновое превращение протекает как р-ция 1-го порядка; константа скорости $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ час$^{-1}$ совпадает с константой скорости изомеризации: $[ONO \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2 \rightarrow [NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$. В. П.

42741. Фотосенсибилизированный распад перекиси ацетила. Лунер, Шварц (Photosensitized decomposition of acetyl peroxide. Luner C., Szwarc M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1978—1979 (англ.)

При освещении (λ 2537А) р-ров перекиси ацетила (I) в бензоле I распадается с выделением CO_2. То же происходит при освещении (λ3650 А) р-ров I в изооктане в присутствии антрацена (II) (~10^{-4} *M*). Отношение CH_4/CO_2 уменьшается с ростом конц-ии II, отношение C_2H_6/CO_2 не зависит от конц-ии I и II (при 25° $C_2H_6/CO_2 = 0{,}13$). Авторы считают, что C_6H_6 и II сенсибилизируют распад I. Уменьшение CH_4/CO_2 происходит благодаря взаимодействию радикала CH_3 с ароматич. молекулой; C_2H_6 образуется в результате первичной рекомбинации радикалов (клеточный эффект). Р. М.

42742. Образование симметричных семихинонов при обратимом фотоокислении и фотовосстановлении. Липшиц, Реннерт, Корн (Symmetrical semiquinone formation by reversible photoöxidation

and photoreduction. Linschitz Henry, Rennert Joseph, Korn T. Marc), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 22, 5839—5842 (англ.)

Р-ры дифенил-*п*-фенилендиамина (I) или дифенил-*п*-фенилендиимина (II) в смеси эфир + спирт + изопентан при т-ре жидкого N_2 освещались Hg-лампой. Наблюдалось образование нового в-ва, имеющего полосы поглощения при 7100 и 3900 А. При размораживании р-ров и переходе их в жидкое состояние восстанавливается спектр исходных в-в. Спектр продукта фотохим. р-ции идентичен спектру семихинона, образующегося при отщеплении электрона от I окислением Fe^{3+} или присоединении протона к II восстановлением $SnCl_2$. Это же в-во образуется в смеси подкисленного р-ра I и II. Радикальный характер образующегося семихинона подтвержден методом парамагнитного резонанса. Образование семихинона (полоса поглощения при 4140 А) обнаружено также при освещении хинона и гидрохинона в аналогичных условиях. Г. К.

42743. **Идентификация сольватированных электронов и радикалов в твердых растворах фотоокисленных органических молекул; рекомбинационная люминесценция в органических фосфорах. Линшиц, Берри, Швейцер** (The identification of solvated electrons and radicals in rigid solutions of photoöxidized organic molecules; recombination luminescence in organic phosphors. Linschitz Henry, Berry Myron G., Schweitzer Donald), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 22, 5833—5839 (англ.)

При облучении светом $\lambda < 540$ *мμ* замороженных жидким N_2 р-ров Li и K в смеси эфира, изопентана и триэтиламина наблюдается исчезновение узкой полосы поглощения при 600 *мμ* и появление широкой полосы в ближней ИК-области. Явление сопровождается появлением длительного свечения, интенсивность которого зависит от жесткости р-ра: по мере размягчения р-ра интенсивность свечения сначала возрастает, а затем исчезает полностью. При этом спектр поглощения восстанавливается. Предлагается следующее объяснение: при растворении Li или K электроны максимально сольватированы (полная ориентация диполей р-рителя). При облучении электроны перемещаются в другую область твердого р-ра, где вследствие жесткости р-ра отсутствует полная ориентация диполей р-рителя. При освещении в указанных условиях лития дифениламида, N-лития карбазола и трифенилметилкалия происходит образование полосы поглощения в той же области ИК-спектра, что указывает на фотоионизацию этих соединений. Длительное свечение, спектр которого совпадает со спектром фосфоресценции, авторы объясняют рекомбинацией электронов и радикалов с образованием молекул в триплетном состоянии. В. К.

42744. **Действие УФ-света на разбавленные растворы *цис-* и *транс*-стильбенов. Баклас** (Illumination of *cis-* and *trans*-stilbenes in dilute solutions. Buckles Robert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 1040—1041 (англ.)

В качестве главного продукта фотохим. разложения разб. ($5 \cdot 10^{-5}$ *M*) р-ров *цис-* и *транс*-стильбенов спектрофотометрически идентифицирован фенантрен (максимум поглощения ~250 *мμ*). Димер 1, 2,3, 4-тетрафенилциклобутан, об образовании которого сообщалось ранее (Pailer M., Miller U., Monatsh, 1948, 79, 615), не обнаружен. В р-рах в циклогексане, C_2H_5OH и ацетонитриле в фенантрен переходит 70—95% *цис*-стильбена, в CCl_4 образующийся фенантрен быстро разлагается. З. М.

42745. **Общий основной катализ при электролитической диссоциации возбужденного нафтола. Веллер** (Allgemeine Basenkatalyse bei der elektrolytischen Dissoziation angeregter Naphthole. Weller Albert), Z. Electrochem., 1954, 58, № 10, 849—853 (нем.)

Возбужденные светом молекулы нафтола диссоциируют в водн. р-рах согласно ур-нию: $ROH^* + H_2O \rightarrow RO^{-*} + H_3O^+$. ROH^* излучает в УФ-области, а RO^{-*} — в синей. Изменение относительного выхода флуоресценции этих соединений позволяет судить о величине константы скорости этой р-ции. При увеличении конц-ии основания (соответствующих буферных р-ров) относительный выход синей флуоресценции растет, а УФ — падает, что авторы объясняют р-цией: $ROH^* + B^- \rightarrow RO^{-*} + HB$. Константа скорости этой р-ции зависит от константы диссоциации K_{HB} соответствующей к-ты, а также от коэфф. диффузии основания B^-. См. также РЖХим, 1956, 9417. В. К.

42746. **Фототропия растворов хлорофилла. Ливингстон, Портер, Уиндсор** (Phototropy of chlorophyll solutions. Livingston Robert, Porter George, Windsor Maurice), Nature, 1954, 173, № 4402, 485—486 (англ.)

Спектры дегазированных р-ров хлорофиллов *a* и *b*, феофитина *a* и корнопорфирина в C_6H_6 и CH_3OH изучались методом импульсной спектроскопии (РЖХим, 1954, 33769). Энергия импульса в освещающей лампе составляла 75—126 *дж*. Наблюдалось уменьшение поглощения в основном состоянии и появление новых полос поглощения в течение $2 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-4}$ сек. с момента освещающей вспышки. Эти явления авторы объясняют переходом молекул пигментов в триплетное состояние. В вязком р-рителе — циклогексаноле время жизни триплетного состояния достигает нескольких мсек. Г. К.

42747. **Закон Вавилова о постоянстве квантового выхода фотолюминесценции в случае паров органических веществ. Кундзич Г. А., Шишловский А. А.**, Докл. АН СССР, 1954, 97, № 3, 429—432

Показано, что квантовый выход фотолюминесценции паров антрацена, 3,6-тетраметилдиаминофталимида, 3,6-диаминофталимида, 3-диметиламино-6-аминофталимида и 3-ацетамидо-6-аминофталимида может превышать выход р-ров тех же в-в, что указывает на тушащее действие р-рителя. Квантовый выход фотолюминесценции паров не зависит от длины волны возбуждающего света в согласии с законом Вавилова. В случае фталимидов наблюдается уменьшение величины квантового выхода при уменьшении длины волны возбуждающего света. В. К.

42748. **Тушение флуоресценции антрацена в газовой фазе. Меткаф** (The quenching of the fluorescence of anthracene gas. Metcalf W. S.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2485—2486 (англ.)

Константы тушения флуоресценции паров антрацена различными газами (в потоке H_2) уменьшаются в следующем порядке: SO_2, O_2, HJ, $C_5H_{11}J$, C_2H_5J, $C_6H_5NH_2$, CH_3J. Константа тушения определялась из ур-ния Штерна — Фольмера. Константа тушения при 200° в 1,02—1,9 раза больше, чем при 300°, что указывает на значение ван-дер-ваальсовского взаимодействия между возбужденными молекулами антрацена и молекулами тушителя. Возрастание константы тушения при возрастании длины алкильных групп тушителей авторы объясняют увеличением радиуса молекул тушителя. В. К.

42749. **Концентрационное изменение флуоресценции пирена. Фёрстер, Каспер** (Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens. Förster Th., Kasper K.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 10, 976—980 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 45280.

42750. Тушение флуоресценции иона эозина. Свербли, Шарплесс (The quenching of the fluorescence of the eosin ion. Svirbely W. J., Sharpless N. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 5, 1404—1409 (англ.)

Константа тушения флуоресценции k иона эозина (E^{2-}) посредством KJ в зависимости от диэлектрич. постоянной D, вязкости η и т-ры T р-ров в воде и в смесях вода — органич. р-ритель при постоянной ионной силе μ определяется экспериментально найденным соотношением: $k_{\text{эксп}} = (AD^{1/2}T^{3/2}) / \eta$. Расхождение эксперим. значений k от теоретически вычисленных из числа столкновений объясняется тем, что эффективность столкновений не равна 1. По отношению $k_{\text{теор}} / k_{\text{эксп}}$ вычисляется число столкновений на один акт тушения (7—38). При постоянном значении μ константа тушения линейно зависит от конц-ии тушителя. С ростом μ константа тушения увеличивается. Наблюдается также и самотушение с k тушения того же порядка, как и тушение KJ. В. К.

42751. Разложение двуокиси углерода под действием ионизирующего излучения. Часть I. Хартек, Дондс (Decomposition of carbon dioxide by ionizing radiation. Part I. Harteck P., Dondes S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 902—908 (англ.)

При действии излучения Rn на твердую CO_2 при 77° K образуются CO и O_2, выход G разложения составляет 9—10 молекул на 100 *эв*. При облучении газообразной CO_2 радоном при т-рах 100—180° и при действии излучения ядерного реактора (поток $3{,}3 \cdot 10^{12}$ *нейтрон/см² сек* в течение 7—10 суток) при 140° разлагается $\sim 0{,}1\%$ CO_2. В обоих случаях G увеличивается при добавлении NO_2 вследствие подавления обратных р-ций. При добавке 0,5% NO_2 G 9—10. Предложен механизм разложения CO_2: $CO_2 \rightarrow CO + O$ и $\rightarrow C + O + O$; $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$; $NO_2 + C \rightarrow NO + CO$; $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$. На основании прежних эксперим. данных (Lind S. C. The chemical effects of alpha particles and Electrons, 1928) предложен механизм р-ции радиолиза CO. И. В.

42752. Радиационно-химические процессы в неорганических системах. (Электрохимическое действие излучений. Сенсибилизация радиационно-химических реакций). Веселовский В. И. В сб.: Исследования в обл. геологии, химии и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 320—345

Обзор. Библ. 18 назв. Х. Б.

42753. Разложение серной кислоты γ-лучами кобальта. Хоканадель, Гормли, Сворский (The decomposition of sulfuric acid by cobalt γ-rays. Hochanadel C. J., Ghormley J. A., Sworski T. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3215 (англ.)

При действии γ-излучения Co^{60} на водн. р-ры H_2SO_4 происходит образование SO_2, который уносится током He и определяется по восстановлению сульфата Ce (4+). В р-рах, содержащих менее 60% H_2SO_4, образования SO_2 не происходит. В р-рах, содержащих более 60% H_2SO_4, скорость образования SO_2 увеличивается с ростом конц-ии H_2SO_4, выход достигает в 100% H_2SO_4 1 молекулы на 100 *эв*. С ростом дозы скорость образования SO_2 уменьшается, что объясняется накапливанием нелетучего окислителя или первоначальным присутствием восстанавливающих загрязнений. Добавление H_2O_2 в р-ры H_2SO_4 препятствует образованию SO_2, пропускание O_2 сильно уменьшает выход SO_2, пропускание H_2 дает такие же результаты, как и пропускание He. Л. Р.

42754. Непрямое и прямое действие радиации тяжелых частиц на водные растворы уксусной кислоты. Гаррисон, Беннетт, Кол, Хеймонд, Уикс (Indirect and direct action of heavy particle radiation on acetic acid in aqueous solution. Garrison Warrin M., Bennett Winifred, Cole Sibyl, Haymond Herman R., Weeks Boyd M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2720—2727 (англ.)

Исследовались прямое и непрямое действия ионов гелия(35*Мэв*) и дейтонов (18 *Мэв*) на водн. р-ры CH_3COOH (I) в интервале конц-ий 0,0625—16 M. Метод исследования описан ранее (РЖХим, 1954, 16073). В р-ре I, свободном от O_2, при дозах ниже $5 \cdot 10^{20}$ *эв/мл* образуются H_2, H_2O_2, янтарная к-та (II), CO_2, CO, CH_4, C_2H_6, карбонильные соединения (III). Радиационный выход G всех продуктов растет с увеличением конц-ии I в пределах 0,0625—1 M, выше 1 M наблюдается уменьшение G для H_2, H_2O_2 и II. $G_{\text{макс}}$ равно для H_2 1,5, для H_2O_2 0,4, для II 0,7. G для H_2, CO_2, CH_4 и II практически не зависят от pH р-ра (при постоянной конц-ии I). G для H_2O_2 и II уменьшаются до нуля в 16 M р-ре I. G для CO_2, CH_4, C_2H_6 и CO увеличиваются с конц-ией I. В 16 M р-ре I G равны для CO_2 3,8; CH_4 1,25; C_2H_6 0,7—0,8; CO 0,3. Из III в 16 M р-ре I обнаружен один ацетон. В 4 M р-ре I соотношение ацетон : ацетальдегид равно 3. G для III в 4 и 16 M р-ре I равен 0,25 и 1,10 соответственно. Авторы считают, что II образуется за счет взаимодействия радикалов H и OH, возникающих при радиолизе H_2O, с молекулами I: $OH + CH_3COOH \rightarrow CH_2COOH + H_2O$, $H + CH_3COOH \rightarrow CH_2COOH + H_2$ (1), $2CH_2COOH \rightarrow COOHCH_2CH_2COOH$. Выход HD в р-ре I в D_2O по р-ции (1) составляет свыше 35% от образующегося водорода. Увеличение выходов CH_4, CO_2, C_2H_6 и CO с ростом конц-ии I связано с прямым действием излучения на молекулы I. Облучение р-ров I в присутствии J_2 и HJ показало, что G для H_2, CO_2, CO и C_2H_6 практически не изменяется, II не образуется, G CH_4 уменьшается в 2,5 раза независимо от конц-ии I. Это указывает на то, что CH_4 образуется по двум механизмам: через свободные радикалы и за счет распада молекул I на CH_4 и CO_2. Образование C_2H_6 в основном идет по р-ции: $CH_3COOH^* + CH_3COOH \rightarrow C_2H_6 +$ продукты. Образование ацетона также происходит по молекулярному механизму. В. С.

42755. Радиолитическое окисление органических соединений. Бах Н. В сб.: Исследования в обл. геологии, химии и металлургии. М. Изд-во АН СССР, 1955, 346—364

Обзор. Библ. 20 назв. Х. Б.

42756. Эффекты Гершеля и Дебо в бромо-хлоросеребряных эмульсиях. Ото, Совенье (Effects Herschel et Debot dans les émulsions au bromure et au chlorure d'argent. Hautot Antoine, Sauvenie Henri), Sci. et inds photogr., 1955, **26**, № 8, 304—311 (франц.)

Так как красный и ИК-свет вызывает два одновременно протекающих и конкурирующих друг с другом процесса: диспергирование поверхностного и внутреннего скрытого изображений (ПСИ и ВСИ) и переход первого внутрь кристалла, а второго — на его поверхность, авторы рассматривают возможные результаты этих процессов: эффекты Гершеля и Дебо для ПСИ и ВСИ. Исследовано действие света с λ 720 *мμ* на ПСИ, ВСИ и полное скрытое изображение (ПСИ + ВСИ) в чистых AgBr- и AgCl-эмульсиях, нечувствительных к свету с λ>720 *мμ*. ВСИ проявляли глубинным проявителем после окисления ПСИ. Для данной AgBr-эмульсии диспергирование ПСИ всегда идет скорей, чем ВСИ. В результате для ПСИ и (ПСИ + ВСИ) всегда наблюдаются эффекты Гершеля, а ВСИ остается неизменным. Действие красного света после окисления ПСИ снова создает последнее, т. е. дает эффект Дебо в чистом виде. Для AgCl-эмульсий получены качественно те же закономерности. Для AgBr-эмульсий

эффект Дебо наблюдается в области 720—1200 *мμ*, для AgCl-эмульсий, в области 520—950 *мμ* с максимумом около 620 *мμ*. Максимумы эффекта Гершеля для AgBr- и AgCl-эмульсий лежат соответственно при 820 и 620 *мμ*. Совпадение максимумов обоих эффектов для AgCl указывает на их единый механизм. Свободный пробег фотоэлектронов, освобожденных красным светом из центров скрытого изображения, равен ~1μ. А. Х.

42757. Соляризация хлоросеребряных эмульсий. О т о, С о в е н ь е (La solarisation des émulsions au chlorure d'argent. H a u t o t A n t o i n e, S a u v e n i e r H e n r i), Sci. et inds photogr., 1955, **26**, № 7, 259—260 (франц.)

Пять аммиачных AgCl-эмульсий, полученных в различных условиях, подвергали физ. созреванию для получения среднего размера кристалла ~ 0,8 μ. После экспонирования за клином в течение 2 час. на расстоянии 1 *м* от Hg-лампы высокого давления и поверхностного проявления все эмульсии обнаруживают значительную соляризацию, сравнимую с таковой для аммиачной AgBr-эмульсии с близким размером кристаллов (0,8—1μ). Отсутствие соляризации у коммерч. позитивных AgCl-эмульсий приписано их мелкозернистости, которая, вследствие большой величины отношения объема к поверхности, облегчает улетучивание галогена из кристаллов без взаимодействия с поверхностным скрытым изображением. А. Х.

42758. Действие хромовой кислоты на внутреннее скрытое изображение в бромо- и хлоросеребряных эмульсиях. О т о, С о в е н ь е (Action de l'acide chromique sur l'image latente interne des émulsions au bromure et au chlorure d'argent. H a u t o t A n t o i n e, S a u v e n i e r H e n r i), Sci. et inds photogr., 1955, **26**, № 6, 201—206 (франц.)

AgBr- и AgCl-эмульсии (диам. кристаллов ~0,8μ), не подвергнутые хим. созреванию, обрабатывали после экспонирования под клином 0,25—10%-ными водн. р-рами CrO_3 и проявляли метол-гидрохиноновым проявителем, содержащим 1% $Na_2S_2O_3$. 0,25%-ный р-р CrO_3 разрушает лишь поверхностное скрытое изображение AgBr-эмульсий, но не влияет на порог чувствительности внутреннего скрытого изображения (ВСИ). При конц-иях 2—10% степень окисления ВСИ быстро возрастает с конц-ней и со временем обработки. 0,25—10%-ные р-ры CrO_3, содержащие 1—10 *г/л* KBr или KCl, гораздо быстрее и полностью окисляют ВСИ при нормальных экспозициях и почти не разрушают его при экспозициях, значительно превосходящих область передержек. По мнению авторов, ВСИ, образующееся при нормальных экспозициях и доступное действию р-ров CrO_3 и CrO_3 + KBr, расположено по поверхности раздела блоков, образующих эмульсионные кристаллы. При больших экспозициях ВСИ расположено в самом объеме блоков. 0,25—5%-ные р-ры CrO_3 не окисляют ВСИ AgCl-эмульсий даже при весьма длительном воздействии. В присутствии 1—10 *г/л* KBr ВСИ полностью разрушается. Различие между AgBr- и AgCl-эмульсиями приписано большей растворимости AgCl, благодаря чему в процессе физ. созревания блоки плотно срастаются друг с другом и ионы окислителя в отсутствие р-рителя (KBr, KCl) не могут проникнуть вдоль поверхностей раздела блоков. А. Х.

42759. Разложение циановых соединений в электроразряде. IV. Разложение цианистоводородной кислоты в тихом разряде. V. Разложение дициана в тлеющем разряде. К о н д о (放電によるシアン化合物の分解反 應の研究. 第 4 報. 無聲放電によるシアン化水素の分解反應. 第 5 報. グロー放電によるジシアンの分解，重合反應．近藤正春），日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 2, 156—158, 159—160 (япон.)

IV. Продукты разложения HCN в тихом разряде — H и парациан. Вначале скорость разложения HCN (*W*) является линейной функцией времени действия разряда, а затем *W* постепенно замедляется. Разложение полностью прекращается через 5—6 мин. Отношение кол-ва разложившейся HCN к ее начальной конц-ии возрастает с возрастанием силы тока в разряде.

V. Дициан в тлеющем разряде легко разлагается с образованием парациана. Разложение прекращается через ~20 сек. независимо от начального давления и силы тока (*I*) в разряде. Отношение кол-ва разложившегося дициана к его начальной конц-ии после достижения стационарного состояния не зависит ни от начальной конц-ии, ни от *I*. Часть III см. РЖХим, 1955, 39828.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 9, 4983; Masaji Kubo.

42760 Д. Изучение механизма фотографического проявления. Ш м и д т (Untersuchungen über den Mechanismus der photographischen Entwicklung. S c h m i d t I r e n e, Diss. Techn. H., Dresden. Maschinenschr), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 19, 1592 (нем.)

См. также: Фотохимия 42303, 42321. Радиац. химия 42465, 43408, 43421. Теория фотографич. процесса 42443, 42524

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

42761. Предельные законы для бесконечного разбавления как следствие общего закона для концентрированных смесей. Х а з е (Die Grenzgesetze für unendliche Verdünnung als Folge eines universellen Satzes über konzentrierte Mischungen. H a a s e R o l f), Z. Naturforsch., 1953, **8a**, № 6, 380—393 (нем.)

Предельные законы для бесконечного разбавления выводятся из одного общего положения о концентрационном ходе хим. потенциалов в смесях любых конц-ий: логарифмы коэфф. активностей всех родов частиц в функции независимых конц-ий выражаются степенными рядами с положительными показателями. Это положение согласуется с опытом и является обобщением известных положений статистич. механики. В качестве примера рассмотрены р-ры электролитов и неэлектролитов, кривые точек плавления при одновременной диссоциации р-рителя и растворенного в-ва. Исследовано, в каких случаях и в какой форме справедливы предельные законы Генри, Рауля и Вант-Гоффа. Для р-ров неэлектролитов при отсутствии ассоциации и диссоциации предельный закон для парц. давления растворенного в-ва переходит в закон Генри, а для р-рителя — в закон Рауля. Для электролитов и других в-в, у которых молекулярное состояние в паре и р-ре не одинаково, закон Генри не имеет места. Ур-ние для понижения точек плавления при одновременной диссоциации р-рителя и растворенного в-ва в пределе дает ур-ние для бесконечного разбавления, имеющее большое значение для исследования молекулярных состояний расплавов. Ур-ние для случая бесконечного разбавления переходит в ф-лу Вант-Гоффа, когда растворенное в-во и р-ритель не содержат частиц одного и того же вида. Е. З.

42762. Ячеечная теория жидких смесей. П о п л (The cell theory of liquid mixtures. P o p l e J. A.), Trans. Faraday Soc., 1953, **49**, № 6, 591—599 (англ.)

Предложено расширение ячеечной теории Леннарда-Джонса и Девоншайра на случай смесей без упрощающих предположений. Использован метод «возмущения»,

который тесно связан с теорией соответственных р-ров (Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., 1951, **A205**, 247). В основе лежит предположение, что взаимодействия между всеми рассматриваемыми видами молекул не отличаются сильно от взаимодействия между молекулами одного вида. Тогда любую термодинамич. функцию смеси можно выразить через соответствующую термодинамич. функцию чистого в-ва, причем малое различие этих функций рассматривается как «возмущение». Это достигается разложением в ряд любой термодинамич. функции до любого порядка. Статистич. задача состоит в оценке членов разложения в членах, характеризующих потенциальную энергию взаимодействия пар AA, BB, AB. Метод не зависит от статистич. модели и может быть применен к любой плотности и не только к центральным, но и к направленным силам. В настоящей статье рассматриваются только молекулы с центральным полем сил. При использовании улучшенной ячеечной теории (Wentorf R. H. и др., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1484) предполагается, что межмолекулярные потенциалы отличаются только в параметрах и что ε_{AA}, ε_{BB}, ε_{AB} близки к $\varepsilon^{(0)}$ — параметру рассматриваемой жидкости (одинаковых частиц). Расчет производится вначале в предположении беспорядочного смешения, а затем с учетом поправки на небеспорядочное смешение. В отличие от модели сглаженного потенциала в данном случае можно считать избыток энтропии происходящим от двух причин: непосредственного изменения размера ячейки и изменения вибрационного движения частиц в их ячейках. Сравнение с эксперим. данными (Scatchard и др., J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 713) для неполярных смесей показывает, что хотя теория удовлетворительно объясняет знаки различных избытков термодинамич. функций, она не может дать ни правильной величины избытка энтропии, ни часто наблюдаемой асимметрии в термодинамич. свойствах как функций состава смеси. Е. З.

42763. **Теория термодиффузии в жидкостях.** Доэрти, Дриккамер (A theory of thermal diffusion in liquids. Dougherty E. L., Jr, Drickamer H. G.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 2, 295—309 (англ.)

Дальнейшее развитие теории термодиффузии в жидкостях (РЖХим, 1956, 39134). Дается новая интерпретация величины энергии отделения молекулы от ее соседей W_H, не содержащая никаких представлений относительно типа взаимодействия между различными молекулами. Внутренняя энергия моля чистого компонента двухкомпонентного р-ра $\overline{u}_i^\circ = \overline{u}_{ig}^\circ + u_i$, где u_{ig}° — энергия идеального газа при нулевом давлении и той же самой т-ре, что и в жидкости; u_i — энергия сцепления в жидкости. W_H пропорциональна парц. мольной энергии сцепления компонентов в р-ре, являющейся по существу мольной энергией испарения, взятой с обратным знаком. Поэтому для каждого вида молекул коэфф. пропорциональности $1/\tau$ представляет собой отношение энергии испарения к энергии активации вязкого течения. ψ_i представлена как $\psi_i = V_i/V\,(1 + \eta_i/V_i)$, где η_i/V_i — мера эффективности упаковки. α зависит, кроме параметров ψ_i и $1/\tau$, еще от теплот испарения и избыточных термодинамич. величин смешения, которые могут быть также определены из свойств чистых компонентов (Hildebrand J. H., Scott R. L., The Solubility of Nonelectrolytes, Reinhold Publ. Co., 1950). Вблизи крит. т-ры α резко возрастает. Теория применяется также к данным для высоких давлений. Результаты, имеющиеся для ряда двойных систем, подтверждают справедливость теории: при $\eta_i/V_i = 0$, $\psi_i = V_i/V$, что указывает на идентичность эффективностей упаковок для двух видов молекул; $\eta_i/V_i < 0$ соответствует неэффективности упаковки в дырке, оставленной молекулой. Рассмотрено влияние упорядоченности, которое оказывается ничтожным для неассоциированных р-ров, а для ассоциированных — иногда значительным. Теория применима к тройным идеальным смесям. Е. З.

42764. **Зависимость диффузии в водных растворах от температуры.** Лонгсуэрт (Temperature dependence of diffusion in aqueous solutions. Longsworth L. G.), J. Phys. Chem, 1954, 58, № 9, 770—773 (англ.)

Интерференционным методом измерены с точностью до 0,1% коэфф. диффузии (*D*) HDO (I), мочевины (II), глицина (III), аланина (IV), декстрозы (V), циклогептаамилозы (VI) и альбумина плазмы с мол. весом 68 000 (VIII) в разб. водн. р-рах (конц-ии соответственно равны: 0,00; 0,38; 0,30; 0,32; 0,38; 0,38 и 0,25 вес.%) при 1, 13, 25 и 37°. Величины $D \cdot 10^6$ составляют: при 1° для I, II, III, IV, V, VI и VII — 11,28; 6,885; 5,151; 4,317; 3,137; 1,492 и 0,3066 *см²/сек*; при 13° для II, III, IV, V, VI и VII — 10,043; 7,606; 6,484; 4,736; 2,274 и 0,4626 *см²/сек*; при 25° для I, II, III, IV, V, VI и VII — 22,61; 13,781; 10,554; 9,097; 6,728; 3,224 и 0,6577 *см²/сек*; при 37° для II, III, IV, V и VI — 18,08; 13,97; 12,17; 9,088 и 4,362 *см²/сек*. На основании эксперим. данных обнаружено, что температурный коэфф. диффузии незначительно возрастает с увеличением размеров диффундирующих частиц, что находится в противоречии с выводом (Taylor H. S., J. Chem. Phys., 1938, **6**, 331), сделанным ранее на основании менее точных измерений. Показано, что температурная зависимость диффузии в разб. водн. р-рах удовлетворительно описывается соотношением Стокса-Эйнштейна. Для случая диффузии частиц настолько малых размеров, что р-ритель по отношению к ним не может рассматриваться в качестве непрерывной среды, величина температурного коэфф. диффузии меньше величины, предсказываемой ур-нием Стокса-Эйнштейна. Б. Ц.

42765. **Исследование диффузии фенилуксусной кислоты в воде по изменению поверхностного натяжения.** Коллер, Уошберн (The diffusion of phenylacetic acid in water as measured by changes of surface tension. Koller James E., Washburn Roger E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 9, 2562—2565 (англ.)

На примере диффузии фенилуксусной кислоты (I) в воде произведено дальнейшее рассмотрение метода определения коэфф. диффузии манометрич. капилляриметром по понижению поверхностного натяжения (*T*) на границе жидкость/воздух при диффузии растворенного в-ва из сосуда с р-ром определенной конц-ии (*c*) через столб р-рителя в капилляре (Dunning H. N., Washburn E. R., J. Phys. Chem., 1952, 56, 235). Коэфф. диффузии, вычисленные из начальных измерений, больше, чем коэфф. диффузии, рассчитанные из последующих измерений, вследствие 1) механич. попадания исходного р-ра в капилляр, 2) постепенного понижения конц-ии р-ра в сосуде и удлинения вследствие этого величины столба воды (*L*) и 3) переноса растворенного в-ва по стенкам капилляра адсорбционным механизмом. Найден способ вычисления истинной величины коэфф. диффузии D_0, не зависящей от *L*, путем введения в исходное ур-ние для расчета *D* вместо *L* величины $L_0 = L + C$, так что $L/\sqrt{D} = L \cdot 1/\sqrt{D} + c/\sqrt{D_0}$; последнее соотношение позволяет определять *c* и D_0 графически. В результате установлено, что коэфф. диффузии I в воде при конц-иях ниже 0,01 *г/см³* и т-ре 25° составляет $(8{,}44 \pm 0{,}14) \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*. В ходе исследования измерены необходимые для вычисления

D значения плотности (*d*) и *T* для водн. р-ров **I**. Получены эмпирич. ур-ния: $d = 0{,}00158\ c + 0{,}99702\ c^2$ в интервале конц-ий 0—0,844 вес. %; $T = 72{,}07 - 15{,}71\ c - 19{,}73\ c^2$ и $T = 73{,}27 - 28{,}29\ c + 9{,}61\ c^2$ при конц-иях, соответственно 0—0,300 вес. % и 0,300—1,003 вес. %. Б. С.

42766. **Коэффициенты диффузии хлористого кальция и хлористого цезия в водных растворах при 25°. Лайонс, Райли** (Diffusion coefficients for aqueous solutions of calcium chloride and cesium chloride at 25°. Lyons Philip A., Riley John F.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 20, 5216—5220 (англ.)

Определены коэфф. диффузии (*D*), моляльные инкременты рефракции, инкременты плотности и значения относительной вязкости водн. р-ров $CaCl_2$ (I) в пределах конц-ий 0,03—6 *M* и р-ров CsCl (II) в пределах конц-ий 0,06—6 *M*. *D* измерены интерференционным методом Гуи. В согласии с данными, полученными из электропроводности, значения *D* для II, найденные экспериментально при низких конц-иях, близки к данным, рассчитанным из теории Онзагера — Фуосса. При высоких конц-иях II установлено положительное отклонение *D* от теоретич. значения. Значения *D* для р-ров I дополняют существующие и указывают на отрицательное отклонение от теории Онзагера — Фуосса. Значения *D*, полученные методом Гуи, не совпадают с данными, определенными кондуктометрич. методом. Показано, что диффузиометр Гуи дает для очень разб. р-ров электролитов неточные и завышенные значения *D*. В. С.

42767. **Коэффициент диффузии хлористого цезия в разбавленном водном растворе при 25°. Харнед, Бландер, Хилдрет** (The diffusion coefficient of cesium chloride in dilute aqueous solution at 25°. Harned Herbert S., Blander Milton, Hildreth Clarence L., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 16, 4219—4220 (англ.)

Кондуктометрич. методом определен дифференциальный коэфф. диффузии *D* хлористого цезия в разб. водн. р-ре в пределах конц-ий 0,001—0,012 *M* при 25°. При данных низких конц-иях экспериментально найденные *D* находятся в хорошем согласии с величинами, рассчитанными по ур-ниям теории Нернста — Онзагера и Фуосса. В. С.

42768. **Дифференциальные коэффициенты диффузии хлоридов магния и бария в разбавленных водных растворах при 25°. Харнед, Полестра** (The differential diffusion coefficients of magnesium and barium chlorides in dilute aquoeus solutions at 25°. Harned Herbert S., Polestra Francesco M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 8, 2064—2065 (англ.)

Кондуктометрич. методом определены дифференциальные коэфф. диффузии (*D*) хлоридов магния (I) и бария (II) в разб. водн. р-рах в пределах конц-ий 0,0005—0,006 *M* при 25°. Полученные данные дополняют результаты по *D* хлоридов кальция и стронция, найденные ранее (Harned H. S., Levy A. L., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2781; РЖХим, 1955, 267). Эксперим. значения *D* I и II хорошо согласуются со значениями, рассчитанными по ур-ниям теории Нернста — Онзагера и Фуосса. Показано, что в ряду хлоридов щел.-зем. металлов для конц-ий 0,001 и 0,002 *M* экспериментально найденные величины *D* растут от I к II. В. С.

42769. **Диффузия в растворах сахара. III. Диффузия сахарозы в растворитель — раствор глюкозы. Кларк, Дол** (Diffusion in sugar solutions. III. Diffusion of sucrose in glucose solutions as solvent. Clarke David M., Dole Malcolm), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 14, 3745—3751 (англ.)

Интерференционным методом Гуи изучена диффузия (*D*) в тройных системах вода-глюкоза-сахароза, содержащих малые кол-ва сахарозы (I). Р-р приготовлялся добавлением определенного кол-ва I к известному весовому кол-ву водн. р-ра глюкозы (II). Отношение $\Delta C_2 / \Delta C_1$, где ΔC_2 и ΔC_1 — соответственно изменение конц-ии глюкозы и сахарозы вдоль границ раздела, всегда отрицательно и постоянно. Коэфф. *D* I в водн. р-ры II, содержащие 30, 40, 50, 60 и 70 вес. % II при 25° и 60 вес. % II при 35°, рассчитаны при бесконечном разбавлении методом «высота — площадь» по измерению высоты максимума и площади под кривой Гаусса. Найдено большое расхождение между коэфф. *D*, рассчитанными по методу «высота-площадь» и средневесовыми коэфф. *D*. Показано, что *D* двух растворенных в-в (I и II) не происходит независимо. Коэфф. *D* I в р-ры II больше, чем в свой собственный р-р при одной и той же общей молярной доле I. Энергия активации *D* I в р-ры II по величине приближается к энергии активации *D* II в свой собственный р-р. Сообщение II, РЖХим, 1955, 1850. В. С.

42770. **Микрометод для измерения коэффициентов самодиффузии растворов. Ролф** (A micro-method for the measurement of self-diffusion coefficients of solutions. Rolfe J.), Proc. Phys. Soc., 1954, **B67**, № 5, 401—408 (англ.)

Описан видоизмененный микродиффузионный метод Фюрта и Цубера (Fürth R., and Zuber R., Z. Phys., 1934, **91**, 617) для измерения диффузии β-активного р-ра в нерадиоактивный. Аппаратура состоит из подвижной диффузионной ячейки, которая через систему щелей сообщается с Г.—М.-счетчиком и пригодна для определения коэфф. самодиффузии (*D*) ионов и зависимости *D* от конц-ии. Автором получены значения *D* для J^{131} в р-ры NaJ пяти конц-ий и P^{32} в р-ры H_3PO_4. Все значения коэфф. самодиффузии пересчитаны для стандартной т-ры 18°. Из-за низкой чувствительности аппаратуры применимы только те изотопы, которые свободны от носителей. При использовании других изотопов чувствительность аппаратуры должна быть повышена в 1000 раз. Данный метод пригоден для определения *D* в молекулярных р-рах, где радиоактивный атом есть часть большой молекулы, и в опытах по «меченой диффузии». В. С.

42771. **Поглощение ультразвука в растворах. Део** (Ultrasonic absorption in solutions. Deo Bibhuti Bhusan), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 7, 352—356 (англ.)

Получено ур-ние для расчета добавочного поглощения ультразвука, обусловленного протеканием в р-ре хим. р-ции, сопровождающейся изменением объема ΔV. Для р-ций типа $A \rightleftarrows B$ максим. значение коэфф. $\mu_{макс}$, учитывающего добавочное поглощение ультразвука, рассчитанного на длину волны: $\mu_{макс} = (\pi / V) \times [(\Delta V)^2 / \beta_0^{\circ} RT]\, \alpha (1 - \alpha)$, где V — объем, β_0° — эффективная сжимаемость, α — доля образовавшегося в-ва B. Аналогичное выражение найдено для р-ций типа $AB \rightleftarrows A + B$. Полученные ур-ния применимы к водн. р-рам электролитов, при этом поглощение зависит как от степени диссоциации, так и от коэфф. активности. На основании развитой теории объяснено аномальное поглощение ультразвука в водн. р-рах сернокислых солей двухвалентных металлов и обсуждена диссоциация этих солей. Б. К.

42772. **Исследование сольватации методом измерения скорости распространения ультразвуковых волн. Сообщение 2. Роль отдельных гидратирующихся групп в общем процессе гидратации. Сообщение 3. Гидратация органических соединений электролитной природы. Новодранов Ю. К., Спинькова С. Н.,**

Уч. зап. Ленингр. ун-та, № 169. Сер. хим., 1953, вып. 13, 72—79, 165—172

Сообщение 2. Методом ультразвука определено участие гидратирующихся групп в гидратации (Г) предельных и непредельных органич. соединений: спиртов (аллиловый, *н*-пропиловый), к-т (кротоновая, метакриловая, масляная), эфиров (этиловый, винилэтиловый, окись пропилена) и соединений, содержащих несколько сольватирующихся групп (малеиновый ангидрид, *н*-бутин-1,4-диол). Установлено, что Г убывает с конц-ией, причем более резко для непредельных соединений. Исключение составляет Г эфиров, для которых Г растет с конц-ией до определенного предела. Величина Г, соответствующая бесконечному разбавлению, составляет: 2 H_2O на двойную связь, 1 H_2O на тройную связь и $\sim$1,5 H_2O на кислородный атом в эфире.

Сообщение 3. Исследована Г двух групп колл. электролитов: низкомолекулярной природы (I) (соли пропиламина и к-т каприловой, нониловой, каприновой, лауриновой, миристиновой, стеариновой) и высокомолекулярной природы (II) (соли альгиновой к-ты и оснований аммония, этил-, пропил-бутил-, гексил- и гептиламинов). При конц-ии $<$0,025 *М* уменьшение Г с конц-ией постоянно и равно 1 молекуле воды (исключение — стеарат пропиламина). При конц-ии $>$0,025 *М* такой зависимости не наблюдается, что свидетельствует о влиянии на мицеллообразование длины углеводородного радикала аниона соли. Величина Г при бесконечном разбавлении равна для всех солей и составляет 27 H_2O на молекулу соли. Зависимость Г от числа радикалов в замещенном амине мала. Для I и II на кривых зависимости Г от конц-ии точек перегиба, соответствующих $C_{кр}$, не обнаружено, что, возможно, связано с недостаточной чувствительностью и точностью метода. Сообщение I см. Уч. зап. ЛГУ, 1951, № 150, вып. 10, 163. Е. П.

42773. Измерение количества связанной воды с помощью ультразвукового интерферометра. Сиио, Огава, Йосихаси (Measurement of the amount of bound water by ultrasonic interferometer. Shiio Hazime, Ogawa Toshio, Yoshihashi Hiroshi), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 4980—4982 (англ.)

Интерферометрически измерены скорости ультразвука при 20° в спирто-водных р-рах глюкозы, мальтозы и декстрина с различным содержанием этанола. На основании данных о скоростях звука и плотностях р-ров определены сжимаемости. В р-рах в-в с малым мол. весом сжимаемостью растворенных молекул в первом приближении пренебрегают, в р-рах высокополимеров нет. Получено выражение для вычисления на основании акустич. данных кол-ва связанной воды в водн. р-рах неэлектролитов и полимеров, считая, что адиабатич. сжимаемость р-ра аддитивна по отношению р-рителя, растворенного в-ва и связанной воды. Кол-во связанной воды в р-рах глюкозы, мальтозы и декстрина соответственно равно: 0,43; 0,23; 0,40 $см^3/г$. Сжимаемость молекул декстрина в водн. р-рах составляет $9,2 \cdot 10^{-12}$ δ^{-1}. Б. К.

42774. Термодинамические свойства водных растворов глюкозы. Тейлор, Роулинсон (The thermodynamic properties of aqueous solutions of glucose. Taylor J. B., Rowlinson J. S.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 9, 1183—1192 (англ.)

Произведены измерения 1) упругости пара водн. р-ров глюкозы между 25 и 65° при молярных долях ее в р-ре $X \leqslant 0,195$, 2) теплоты разведения при 25° и $X \leqslant 0,245$, 3) теплоемкости при 25°, 4) теплот растворения при 25° α- и β-глюкозы и α-моногидрата глюкозы, 5) плотностей р-ров при 25,45 и 65° и $X \leqslant 0,270$. Вычислены изменения свободной энтальпии ($G = RT \ln\gamma_1$, где γ_1 — коэфф. активности р-рителя), энтальпии, связанной энергии и парц. молярного объема, отнесенные к р-рителю, и результаты сопоставлены с данными для р-ров сахарозы (Vallender, Perman, Trans. Faraday Soc., 1931, **27**, 124). Установлено, что в обоих случаях образуются водородные связи между молекулами сахаров и водой более прочные, чем между молекулами воды. Р-ры сахаров сходны с водн. р-рами H_2O_2 и отличаются от р-ров метанола и этанола. Связь молекул H_2O с глюкозой прочнее, чем с сахарозой. В. А.

42775. Термодинамика электролитов при больших концентрациях. Эйген, Викке (The thermodynamics of electrolytes at higher concentration. Eigen M., Wicke E.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 9, 702—714 (англ.)

Изложены физ. основы и приведены основные ур-ния развитой ранее (РЖХим, 1955, 11342) авторами теории электролитов в конц. р-рах, учитывающей собственные объемы гидратированных ионов и неполную диссоциацию электролитов. Для отдельных электролитов валентных типов 1—1; 1—2; 2—2; 1—3 теоретически рассчитанные коэфф. активности, интегральные теплоты разбавления и кажущиеся молярные теплоемкости сопоставлены с опытными данными и показано их согласие при конц-ии $<4\,M$. Обсуждена связь релаксационных эффектов гидратационных оболочек ионов ионной атмосферы и скорости установления равновесия электролитич. диссоциации с теплопроводностью, электропроводностью, поглощением звука р-рами электролитов. Указана возможность использования этих эффектов при изучении кинетики быстрых ионных р-ций. Н. Х.

42776. Исследование диэлектрических свойств разбавленных растворов сильных электролитов. I. Диэлектрическая константа. Мандель (Étude des propriétés diélectriques de solutions aqueuses diluées d'électrolytes forts. I. La constante diélectrique. Mandel M.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 7—8, 442—469 (франц.; рез. англ.)

Описан новый высокочастотный метод и прибор для измерения емкостей (*C*) и приведены результаты вычисления диэлектрич. постоянных (ε) р-ров электролитов. Теоретич. анализ данных для р-ров NaCl, KCl, KJ и $BaCl_2$ при конц-иях 10^{-4}—$5 \cdot 10^{-3}$ *Мл*, подтверждает электродный эффект, вследствие чего значения ε определяются экстраполяцией до бесконечной частоты. Найдено, что ε р-ров мало отличаются от ε_0 чистой воды; небольшое повышение их в р-рах с конц-ией <1 *Мл*, повидимому, можно отнести за счет трансляционной поляризации Дебая — Фалькенхагена. При большей конц-ии ε заметно ниже ε_0, очевидно, вследствие эффекта насыщения и уменьшения кол-ва свободных молекул H_2O в результате гидратации ионов; колич. объяснение затруднительно вследствие расхождения данных. В. А.

42777. Вычисление электрического потенциала вблизи дипольной молекулы, окруженной ионами. Дюбуа, Бартель (Calcul du potentiel électrique au voisinage d'une molécule dipolaire entourée d'ions. Dubois Jacques-Emile, Barthel Josef), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 2, 201—203 (франц.)

Для расчета констант скоростей р-ций в жидкой фазе, согласно теории Бренстеда — Христиансена — Скатчарда — Ами, необходимо вычисление электрич. потенциала вблизи дипольной молекулы. Исходя из теории Дебая — Хюккеля, авторы рассматривают дипольную молекулу как сферу с радиусом *a* и моментом *m*, считая взаимодействие между диполями пренебрежимо малым. Авторы решают задачу введением выражения для ψ_1 — потенциала внутри сферич. молекулы и ψ_2 — во вне сферы. Эти выражения позволяют с большим приближением исследовать реальные си-

стемы, чем представления о гипотетич. «точечных диполях». В. А.

42778. **Коэффициенты активности пиперидина в водных растворах солей. Лонг, Берген** (Activity coefficients of piperidine in aqueous salt solution. Long F. A., Bergen R. L., Jr), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 2, 166—168 (англ.)

Изучено распределение пиперидина (полярный неэлектролит (НЭ) основного характера) между бензолом и водн. р-рами солей: Na_2SO_4, NaCl, KCl, RbCl, LiCl, $N(CH_3)_4Cl$, NaBr, $N(C_2H_5)_4Br$, NaJ, $NaClO_4$, Na-бензоат, Na-бензолсульфонат в конц-иях 0,2—1,5 н. Установлено, что во всех случаях логарифм коэфф. активности НЭ в водн. фазе lg f линейно зависит от конц-ии соли C_s lg $f = k_sC_s$. Порядок расположения катионов и анионов по их высаливающему действию в основном отвечает «нормальному» для неполярных НЭ, кроме инверсии последовательности Na^+ и K^+, большему высаливающему действию Li^+ и большей чувствительности к анионам, чем к катионам. Данные, полученные для пиперидина, сравнены с результатами для других полярных НЭ кислотного и основного характера с молекулами сходных размеров. Предложено качеств. объяснение, основанное на сравнении механизма взаимодействия молекул НЭ с гидратными оболочками ионов. В. А.

42779. **О кажущемся мольном объеме хлористого натрия в смешанном растворителе вода — мочевина. Миура, Мураками** (On the apparent molal volume of sodium chloride in water-urea mixed solvent. Miura Masaji, Murakami Akio), J. Sci. Hiroshima Univ., 1955, A18, № 3, 403—407 (англ.)

Определены уд. веса 0,5 *Мл* р-ров NaCl в смешанном р-рителе вода-мочевина, конц-ия мочевины 0—40%, при 15, 20 и 25°. При увеличении конц-ии мочевины в р-ре имеет место увеличение кажущегося объема Ф NaCl, что может быть объяснено разрушением структуры жидкой воды при прибавлении мочевины, в результате чего остается мало свободных мест для помещения ионов. В то время как в водн. р-рах Ф LiCl больше Ф NaCl, в р-рах, содержащих более 10% мочевины, Ф LiCl меньше Ф NaCl. Для всех изученных р-ров с ростом т-ры Ф NaCl увеличивается. С. Д.

42780. **Изменение объема растворов металлов в жидком аммиаке. Маршалл, Хант** (Volume changes for metal solutions in liquid ammonia. Marshall Philip, Hunt Herschel), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 19, 5016 (англ.)

Вычисленные на основании ранее полученных данных (Johnson W. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1842) изменения объема при растворении металлич. Li в жидком NH_3 не обнаруживают максимума при конц-ии $\sim 3M$, характерного для р-ров Na и K. С. Д.

42781. **О строении основных ионов металлов. Фошерр** (Sur la constitution des ions basiques métalliques. Faucherre Jacques), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 2, 253—267 (франц.)

Методами потенциометрии, полярографии и электрохроматографии на бумаге установлены различные механизмы превращения ионов металлов при подщелачивании р-ров их солей. Ионы Ag^+, Fe^{3+}, Y^{3+} и Ce^{3+}, минуя основные соли, образуют гидроокиси. Константа диссоциации AgOH равна $6 \cdot 10^{-5}$. Bi^{3+}, Pb^{2+}, UO_2^{2+}, Be^{2+} образуют несколько основных ионов со скачкообразно возрастающей степенью полимеризации. При изменении x от 0 до 2 (x — число эквивалентов щелочи) образуется тетрамерный гидролизованный ион $[Bi_4O_4]^{4+}$, переходящий при $x \geqslant 2$ в октамер $[Bi_8O_{10}]^{4+}$. При $x = 1$ в 0,1 M р-рах $UO_2(NO_3)_2$ или $UO_2(ClO_4)_2$ из UO_2^{2+} образуется гидролизованный димер $[(UO_2)_2O]^{2+}$, переходящий в тример $[(UO_2)_3O_2]^{2+}$. Константа р-ции гидролиза, приводящей к димеру, равна 1,07·10^{-6} и 1,90·10^{-6} при ионных силах (μ) 0,6 и 0,06. Be дает несколько гидролизованных ионов, однако при $x = 1$ идентифицирован только $(Be_4O_2)^{4+}$. При $x > 1$ получены малорастворимые основные соли. Ионы Al^{3+}, Cr^{3+}, Th^{4+} дают основной ион и непрерывный ряд ионов возрастающей степени полимеризации. При конц-ии $Al(NO_3)_3 > 1 \cdot 10^{-2}$ M преобладает димер $[Al_2(OH)_2]^{4+}$. Константа гидролиза при μ 0,6 и 0,12 соответственно равна $5{,}82 \cdot 10^{-9}$ и $8{,}72 \cdot 10^{-9}$. При конц-ии $Al(NO_3)_3 < 5 \cdot 10^{-3}$ M больше основного мономера; константы гидролиза при тех же μ равны $1{,}07 \cdot 10^{-6}$ и $1{,}83 \cdot 10^{-6}$. В промежуточной области конц-ий $1 \cdot 10^{-2} > c > 5 \cdot 10^{-3}$ мономер и димер сосуществуют в соизмеримых кол-вах. Cr^{3+} также дает димер $(Cr_2O)^{4+}$. При $x > 1$ получена смесь основных солей. С увеличением x они переходят в колл. частицы, а затем седиментируют. В р-рах нитрата и перхлората Th^{4+} при x до 2 образуется тетрамер $[Th_4O_4]^{8+}$, переходящий при $x > 2$ в высокополимерные ионы. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 23492. Н. П.

42782. **Изучение кислотности ассоциированных молекул. Эфиры щавелевоуксусной и малоновой кислот. Румпф** (Recherches sur l'acidité de molécules associantes: esters oxalacétiques et maloniques. Rumpf Paul), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 122—126 (франц.)

Изучена кислотная диссоциация производных этилового эфира щавелевоуксусной к-ты $C_2H_5CO_2COCHRCO_2C_2H_5$, где R = H (**I**), CH_3 (**II**), C_2H_5 (**III**), C_6H_5 (**IV**), OC_2H_5 (**V**) и этилового эфира малеиновой к-ты $C_2H_5CO_2CHRCO_2C_2H_5$, где R = H (**VI**), CH_3 (**VII**), C_2H_5 (**VIII**), C_6H_5 (**IX**), OC_2H_5 (**X**). Потенциометрически при полунейтрализации для **I** разбавлением 0,005 н. найдено значение pH при 20° равным 7,49±0,03; константы диссоциации для **II**, **III** соответственно равны $10^{-7{,}03\pm0{,}02}$, $10^{-6{,}89\pm0{,}02}$. Для неустойчивого фенильного производного **IV** при полунейтрализации разбавлением 0,0025 н. pH равно 5,45—5,50; для **V** разбавление 0,01 н. при полунейтрализации pH 6,72±0,03. Увеличение кислотности при введении CH_3 и C_2H_5 объясняется стерич. препятствиями. Спектрофотометрич. исследованиями **I—V** показано, что относительные кол-ва енольной и кетонной форм меняются с pH. Кроме того, pH точки полунейтрализации изменяется с разбавлением, что затрудняет объяснение полученных результатов. Сравнением кислотности **VI—X** с кислотностью ряда индикаторов в абс. этаноле показано, что для **VI** pK = 15,75±0,2; для **XI** pK=15,85±0,2; для **VII**, **VIII**, **X** pK>16. Обсуждается влияние кислотности на реакционную способность изученных соединений. И. С.

42783. **Ионизация растворов двуокиси азота в азотной кислоте по данным оптической абсорбции. Линн, Мейсон, Коркоран** (Ionization in solutions of nitrogen dioxide in nitric acid from optical-absorbance measurements. Lynn Scott, Mason D. M., Corcoran W. H.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 3, 238—240 (англ.)

Измерено поглощение при 425 mμ/0°, 1 атм/NO_2 (**I**), растворенной в чистой HNO_3 (**II**), в смеси **II** с водой (воды 0,003 и 0,006%) и в водн. р-ре KNO_3 (KNO_3 0,02 и 0,04%). Полученные данные использованы для исследования ионизации в указанных р-рах. Показано, что **I** в р-ре **II** на 70% диссоциирована на ион NO^+ (при содержании **I** меньше 1 вес.%), тогда как **II** на $\sim 5\%$ диссоциирована на ионы NO_2^+. Точность результатов незначительна. Ф. М.

42784. **Термодинамические константы динитрофенолов в смесях диоксан-вода. Кертес** (Thermodynamic indicator constants of dinitrophenols in dioxan-water mixtures. Kertes S.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1386—1388 (англ.)

Вычислены при 20° термодинамич. константы равновесия K' для 2,4-, 2,5- и 2,6-динитрофенолов в смесях, содержащих 0 —82% диоксана в воде. K' изменяется соответственно в интервале 4,13—9,50; 3,75—8,80 и 5,23—11,40 линейно в зависимости от молярной доли диоксана в смеси. Ф. М.

42785. **Дополнительные данные о пиридиндикарбоновых кислотах. Цанич** (Прилог познавању пиридинкарбонских киселина. Цанић Велимир Д.), Гласник хем. друштва, 1955 **20**, № 1, 29—38 (серб.; рез. франц.)

Потенциометрич. методом определены константы диссоциации K_1 и K_2 хинолиновой, цинхомероновой, изоцинхомероновой, лутидиновой и дипиколиновой к-т. Установлено, что введение карбоксильной группы приводит к увеличению K_1 и незначительному изменению K_2 по сравнению с фталевой к-той. Различие в силе пиридиндикарбоновых к-т автор объясняет разницей величин констант диссоциации монокарбоновых к-т. Бо́льшая хим. активность карбоксильной группы в α- и γ-положениях, чем в β-положении для хинолиновой и цинхомероновой к-т объясняется меньшей диссоциацией первых. В. С.

42786. **Диссоциация фосфорной кислоты. Уве-Берг** (Über die Dissoziation der Phosphorsäure. Owe Berg T. G.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, **275**, № 4—5, 283—288 (нем.)

На основе литературных данных по рентгеноструктурному анализу (Bastiansen O., Finbak Chr., Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1944, **4**, 40) и спектрам комб. расс. (Simon A., Schulze G., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1939, **242**, 313) в развитие предыдущих исследований (РЖХим, 1954, 17855; 1956, 35457) водн. р-ров H_3PO_4 автор считает, что структура этого р-ра, а следовательно, и диссоциация подобна наблюдаемой в р-рах H_2SO_4. Поскольку необходимым и достаточным условием диссоциации является присоединение молекулы H_2O к атому O к-ты с образованием водородной связи, автор рассматривает вероятность таких актов гидратации. По терминологии автора число ионов H^+ на диссоциированную молекулу к-ты определяется выражением: $\alpha = 2+(m-4)/8$ при $4<m<12$ и $\alpha = 3$ при $m \geqslant 12$ (α — степень диссоциации, m — число молекул воды на молекулу к-ты. Сопоставлены литературные данные по скорости растворения Ti и Zr в H_3PO_4 (Golden L. B. и др., Industr. Engng.Chem., 1952, **44**, 1930) с вычисленными значениями. В. А.

42787. **Состояние боратов в водных растворах. II. Бораты щелочно-земельных металлов и магния. Кешан А. Д., Шварц Е. М., Вимба С. Г.**, Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 8, 125—131 (рез. латв.)

В развитие работы (часть I см. РЖХим, 1956, 32087) исследован ионный распад природных боратов щел.-зем. металлов (ЩЗМ) и магния в водн. р-ре. Установлено, что бораты ЩЗМ в отличие от боратов щел. металлов существуют не в форме пентаборатов $[M(B_5O_8)_2]$, а в виде MB_6O_{10}. Показано, что ионы гексабората устойчивы только в р-ре борной к-ты, а в воде подвергаются гидролизу. Дибораты ЩЗМ в р-ре борной к-ты превращаются в гексабораты. Октобораты калия и ЩЗМ являются соединениями типа двойных тетраборатов: $K_2B_4O_7aq \cdot MB_4O_7aq$ и ведут себя так же, как тетрабораты щел. металлов и аммония. Н. К.

42788. **Стекловидное состояние водных растворов разбавленных кислот. Вюйар** (État vitreux des solutions aqueuses d'acides diluées. Vuillard Guy), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 17, 1126—1128 (франц.)

В развитие работы (РЖХим, 1956, 384) приводятся результаты дифференциального термич. анализа стекловидного состояния 22—0,5 мол.%-ных водн. р-ров H_2SO_4, H_2SeO_4, HCl, $HClO_4$ и H_3PO_4. Указан графич. способ определения т-ры структурного превращения в стекловидной фазе (T_g). Найдено, что T_g для каждой к-ты сохраняет постоянство, независимо от конц-ии, и лежит в пределах от —138 (HCl) до —114° (H_3PO_4). В. А.

42789. **Исследование растворов рефрактометрическим методом. Константинеску, Дижмэреску** (Contribuţii la studiul soluţiilor prin metoda refractometrică. Constantinescu A., Dijmarescu I.), Farmacia, 1955, **3**, № 1, 46—51 (рум.; рез. русс., франц.)

Приведены результаты рефрактометрич. исследования р-ров KNO_3, $NaNO_3$, $NaCl$, сахарозы различной конц-ии по выявлению водородных мостиков, ранее обнаруженных спектрографич., рентгеноскопич., криоскопич. и другими методами. Коэфф. преломления (n_D) измерен рефрактометром КИП. Установлено, что для первых трех р-ров n_D пропорционален конц-ии, что совпадает с ранее высказанным Шенево (Cheneveau) предположением. Для р-ров сахарозы с конц-ией >10% эта пропорциональность нарушается в сторону увеличения, что объясняется ассоциацией молекул сахарозы в конц. р-рах с образованием водородных мостиков. n_D масла, подвергнутого продолжительному кипению в присутствии воздуха, возрастает, что объясняется полимеризацией ретиновой к-ты. Авторы считают, что в р-рах, в которых не существует взаимодействия между молекулами растворенного в-ва и р-рителя, n_D растет пропорционально конц-ии в конц. р-рах в-в (сахароза); при наличии межмолекулярной ассоциации отсутствует пропорциональность, что объясняется образованием водородных связей. Я. М.

42790. **Рентгенографическое исследование структуры насыщенного раствора серы в сероуглероде. Грётхейм, Крог-Му** (Röntgenographische Strukturuntersuchung einer gesättigten Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff. Grjotheim Kai, Krogh-Moe Jan), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **5**, № 5-6, 284—293 (нем.)

Изложена теория метода рентгеноструктурного анализа р-ров неэлектролитов (Finbak Chr., Acta chem. scand., 1949, **3**, 1279) и приведены эксперим. результаты. В согласии с эбулиоскопич. данными установлено наличие в р-ре молекул S_8 при растворении в CS_2 ромбич. серы. Наиболее вероятной считается циклич. структура молекулы S_8. В. А.

42791. **Теплопроводность растворов ассоциированных жидкостей. Филиппов Л. П.**, Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 8, 67—70

В развитие работ (РЖХим, 1956, 7231, 9337) приводятся результаты измерений теплопроводности λ бинарных смесей ряда ассоциированных жидкостей (сложные эфиры, спирты, ацетон, хлорзамещенные) в функции состава смеси (p_1 и p_2 — вес. %). Найдено, что величина α в выражении: $\lambda = \lambda_1 p_1 + \lambda_2 p_2 - \alpha p_1 p_2$ изменяется параллельно разности $\lambda_2 - \lambda_1$, но отношение $k = \alpha/(\lambda_2 - \lambda_1)$ менее постоянно, чем в случае нормальных жидкостей (НЖ), хотя среднее значение $k = 0{,}75$ близко к значению для нормальных жидкостей (0,7). Для практич. расчетов пользуются единым значением $k = 0{,}72$, при этом ошибка не более 1—3%. В. А.

42792. **Закономерности в плотностях разбавленных растворов монохлорбензотригалогенидов. Майерс, Хобс, Гросс** (Regularities in the densities of

dilute solutions of some monochlorobenzotrihalides. Myers Richard H., Hobbs Marcus E., Gross Paul M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4737—4739 (англ.)

Измерение плотности разбавленных р-ров монохлорбензотригалогенидов (F, Cl, Br) в бензоле показало, что зависимость молярного инкремента плотности (ИП) от конц-ии $\Delta d/f_2 = f(f_2)$ (Δd — повышение плотности р-ра над плотностью р-рителя, f_2 — молярная доля растворенного в-ва) в общем случае не совпадает с зависимостью, полученной расчетным путем в предположении отсутствия изменения объемов при смешении. ИП при бесконечном разбавлении $\Delta d/f_2$ (lim) можно получить сложением предельных ИП хлорбензола и соответствующего бензотригалогенида. *o*-Хлорбензотрибромид приготовлен видоизмененной р-цией замены галогена (взаимодействием $AlBr_3$ и *o*-хлорбензотрифторида в р-ре CS_2). Н. Ш.

42793. Метод расчета вязкости водных солевых растворов сложного состава. Эзрохи Л. Л., Тр. Всесоюзн. н.-и. ин-та галургии, 1953, № 27, 132—141

Приведена эмпирич. ф-ла для расчета вязкости водн. р-ров сложного состава, содержащих хлориды и сульфаты натрия, калия и магния: $\lg\psi_\Sigma = \Sigma(A_i c_i + D_i c_i C^{n-1})$, где ψ_Σ — относительная вязкость сложного р-ра (отношение абсолютной динамич. вязкости р-ра к вязкости воды при той же т-ре), c_i — конц-ия данной соли в *г-экв/л* р-ра, C — суммарная конц-ия всех солей в р-ре, A_i и D_i — эмпирич. коэфф. для данной соли; $n = 2$ для р-ров NaCl, Na_2SO_4, KCl, K_2SO_4 и $MgSO_4$; $n = 3$ для р-ров $MgCl_2$. Значения A_i и D_i приведены для т-р 0—100°. Проведенное сопоставление вычисленных по ф-ле и измеренных значений вязкости указанных р-ров показало, что в большинстве случаев расхождение не превышает 1—2%; максим. расхождение не превышает 5%. Б. Ц.

42794. Поляриметрические наблюдения гидратации неионных детергентов. Карабинос, Хаздра, Баллун (Polarimetric observations on hydration on nonionics. Karabinos J. V., Hazdra J. J., Ballun A. T.), Euclides, 1955, **15**, № 171—172, 145—149 (англ.; рез. исп.)

Исследована мутаротация и ее температурная зависимость у водн. р-ров оптически деятельных тетраеноксии октаеноксиамиловых эфиров полиоксиэтилена, а также полиэтенокситаллата. Результаты опытов указывают, по мнению авторов, на присоединение молекул воды к О-атомам полиэфира. Гидратация протекает с измеримой скоростью и повышение т-ры способствует присоединению большого числа молекул H_2O, но при достижении точки помутнения наступает обратный процесс дегидратации и выпадение детергента в осадок. В. А.

42795. Димеризация уксусной кислоты в четыреххлористом углероде и хлороформе. Барроу, Йерджер (The dimerization of acetic acid in carbon tetrachloride and chloroform. Barrow Gordon M., Yerger E. Anne), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 20, 5248—5249 (англ.)

Изучена р-ция димеризации безводн. CH_3COOH (I) в CCl_4 (II) и в $CHCl_3$ (III). Конц-ии мономера и димера определены из оптич. плотности. Константа равновесия K_p р-ции $2CH_3COOH \rightleftarrows (CH_3COOH)_2$ в II при конц-ии I $1{,}7 \cdot 10^{-1}$ — $1{,}12 \cdot 10^{-4}$ *M* изменяется с 1000 до 2650 *л/моль*, а в III при конц-ии I $3{,}49 \cdot 10^{-1}$—$1{,}86 \cdot 10^{-4}$*M* — с 90 до 420 *л/моль*, т. е. K_p мало зависит от конц-ии р-ров. Возможна ассоциация I с III за счет образования водородной связи с карбонилом мономера по ур-нию $CH_3COOH + HCCl_3 \rightleftarrows CH_3COOH \cdot HCCl_3$. Если димер не реагирует с III, то для этой р-ции $K_p = 0{,}2$. Т. К.

42796. Димеризация хлоруксусных кислот в растворе. Браун, Матисон (Dimerization of the chloroacetic acids in solution. Brown C. P., Mathieson A. R.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 12, 1057—1059 (англ.)

Распределение органич. к-т [ОК] между водой и органич. р-рителем описывается ур-нием $c'/cf = K_1 + 2K_1^2 cf/K_2$ (1), где c и f — конц-ия (в *M*) и коэфф. активности в водн. фазе, c' — конц-ия в органич. фазе, K_1 = [ОК]/[к-та (*aq*)], K_2 = [ОК]²/[ОК]₂ (прямые скобки обозначают активности). Из литературных данных для уксусной, моно-, ди- и трихлоруксусной к-т вычислены f при 25° и K_1 и K_2 в различных органич. р-рителях; приведены системы, для которых ур-ние (1) не выполняется. По влиянию на равновесие образования димеров к-т за счет водородной связи р-рители делятся на: 1) не образующие водородной связи; 2) образующие водородную связь преимущественно с другими молекулами, напр. эфирами; 3) образующие структуру с водородной связью, напр. CH_3OH. А. Р.

42797. Смеси мышьяковой и соляной кислот в ледяной уксусной кислоте. Садек (Mixtures of arsenic and hydrochloric acids in glacial acetic acid. Sadek Hussein), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 3, 176—178 (англ.)

Измерена при 35° эквивалентная электропроводность λ мышьяковой к-ты (I) в лед. уксусной к-те (II). С ростом конц-ии I (c) λ_I увеличивается, причем при одинаковых c λ_I в 200 раз больше, чем λ для фосфорной к-ты (J. Indian Chem. Soc., 1952, **29**, 846), что, по мнению автора, объясняется переносом протона с сольватированного атома водорода на нейтр. молекулу I. Измеренная уд. электропроводность $\varkappa$ смесей I с HCl (III) при $c_I = 0{,}02$ *M* и $c_{III} = 0{,}04$—$0{,}14$ *M* в несколько раз больше вычисленной из аддитивности, что обусловлено взаимодействием I и III в р-ре II, приводящим к образованию соединений, в которых I — положительный ион. Аналогичные результаты получены для смесей III и фосфорной к-ты. А. Г.

42798. Диэлектрическое поведение разбавленных растворов полиэлектролитов. Бруккер, Вос (Le comportement diélectrique des solutions diluées de polyélectrolytes. Brouckere Lucia de, Vos Gilbert), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 1-2, 24—57 (франц.)

Изучена диэлектрич. постоянная (ДП) разб. р-ров полиакриловой к-ты (I), полностью или частично нейтрализованной NaOH, и полиметакрилатов Na (II), Li (III) и Ba (IV) со средней степенью полимеризации 325—3500 и конц-ией 0,1—10 ммоль мономера на 1 *л*. Измерения проводились в пределах 10—500 *кгц* при 25°. Найдено, что ДП р-ров I, II, III и IV увеличивается с ростом частоты; кривые имеют точку перегиба при 100 *кгц*, которая не зависит от степени нейтр-ции, природы катионов, конц-ии или степени полимеризации полиэлектролита. Время релаксации определено в 1μ сек. При постоянной частоте ДП увеличивается до $\alpha = 0{,}5$ с увеличением степени нейтр-ции, не зависит от степени полимеризации и не пропорциональна конц-ии полимера. ДП для солей двухвалентного катиона (Ba) ниже, чем для Na и Li, причем для подвижного Na немного выше, чем для Li. Установлено, что диэлектрич. поведение полиэлектролитов обусловлено не ориентационной поляризацией, а поляризацией от смещения ионной атмосферы, окружающей полиионы. Л. Д.

42799. Удаление воды из органических растворителей. Воллебен (Entfernung von Wasser aus organischen Lösungsmitteln. Wohlleben Günther), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 23, 741—743 (нем.; рез. англ., франц.)

Автор предлагает фильтровать органич. р-ритель через колонку с Al_2O_3 активности класса I по Вельму. По полноте обезвоживания р-рители располагаются в следующий ряд: бензол > хлороформ > эфир > уксусный эфир > ацетон. Алкоголи не обезвоживаются. Вместе с водой сорбируются и многие другие загрязнения. Регенерация использованной Al_2O_3 не рекомендуется. В. А.

42800 Д. **Термодиффузия в водных растворах под давлением.** Кова (Thermal diffusion in squeous solutions under pressure. Cova Dario Ricardo. Doct. diss. Univ. Illinois, 1955), Dissert Abstrs, 1955, **15**, № 5, 774—775 (англ.)

См. также: Растворимость 42295, 42313, 42363, 42612, 42620—42624, 43363. Диффузия 42425, 42427, 42803. Структура р-ров 42359, 42368, 42532. Кислотно-основные равновесия 42298. Твердые р-ры 42441, 42461, 42592, 42608, 42615. Др. вопр. 42213, 42544, 42545, 43376

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

42801. **Электропроводность электролитов и их молекулярное состояние в растворе. Санита-ди-Топпи** (La conducibilità degli elettroliti e il loro stato molecolare in soluzione. Sanità di Toppi Nicola), Chimica, 1955, **31**, № 10, 375—382 (итал.)

Краткий обзор. В. Л.

42802. **Электропроводность неводных растворов. Оути** (非水溶液の電氣傳導. 大内謙一), 電氣化學雜誌, Дэнки кагаку дзасси, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 8, 418—424 (япон.)

Лекция. М. П.

42803. **Феноменологическая теория электротермодиффузионного метода в жидкостях. Барановский** (Fenomenologiczna teoria metody elektrotermodyfuzyjnej w cieczach. Baranowski Bogdan), Roczn. chem., 1954, **28**, № 4, 587—600 (польск.; рез. англ.)

Разработана феноменологич. теория описанного ранее (Roczn. chem., 1952, **26**, 488; РЖХим, 1955, 20834) электротермодиффузионного метода с применением капилляров (К) с малым внутренним сечением. Предполагая линейную зависимость электропроводности от т-ры, автор приводит дифф. ур-ние для теплопроводности, решение которого дает выражения для значения градиента т-ры (ГТ) и максим. разности т-ры в К. Применив ур-ние Навье — Стокса и выражение для ГТ, автор решает дифф. ур-ние для скорости конвекции в К. Полученные ур-ния могут быть использованы для определения коэфф. Соре. В. Л.

42804. **Электропроводности растворов полиэлектролитов при высоких частотах. Чадуик, Нил** (Conductivities of polyelectrolyte solutions at high frequencies. Chadwick C. S., Neale S. M.), Nature, 1954, **173**, № 4402, 493 (англ.)

Электропроводность (Э) водн. р-ров полиметакрилата Na (I) при увеличении частоты ν переменного тока начинает возрастать при $\nu \sim 0,1$ *Мгц*, тогда как Э р-ров KCl в тех же условиях возрастает при $\nu = 10$ *Мгц*. Различие объясняется действием переменного электрич. поля на цилиндрич. ионную атмосферу не скрученных длинноцепочечных полиионов I. С. Ж.

42805. **Измерения электропроводности растворов пикриновой кислоты и хлористого водорода в смесях воды с этанолом. Кортюм, Вильский** (Über Leitfähigkeitsmessungen an Pikrinsäure und Chlorwasserstoff in Wasser-Äthanol-Mischungen. Kortüm G., Wilski H.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **2**, № 5—6, 256—275 (нем.)

В продолжение работы авторов (РЖХим, 1954, 25033) показано, что в смесях, содержащих < 94 мол. % этанола (I), Λ пикриновой к-ты (II) линейно зависит от $\sqrt{c}$ и Λ_0 может быть определена линейной экстраполяцией. В смесях, содержащих > 94 мол. % I, II является слабым электролитом и Λ_0 можно определить только по способу Фуосса и Крауса. Показано, что при малой величине диэлектрич. постоянной р-рителя только по Λ невозможно определить Λ_0 и константы диссоциации слабых электролитов, так как теория Дебая и Гюккеля к таким р-рам неприменима. При сравнении коэфф. A ур-ния $\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c}$, рассчитанных по ур-нию Дебая — Гюккеля — Онзагера ($A_{теор}$), с опытными ($A_{оп}$) найдено, что для II $A_{теор} = A_{оп}$ при содержании I в р-рителе 30—70 мол. % и $A_{оп} > A_{теор}$ в других случаях. Для HCl $A_{теор} = A_{оп}$ при содержании 80 мол. % I. Своеобразное поведение II связывается авторами с большими размерами пикрат-иона. З. Т.

42806. **Об измерении электропроводности иодистого тетраэтиламмония в смесях растворителей. Кортюм, Гокхале, Вильский** (Über Leitfähigkeitsmessungen an Tetraäthylammoniumjodid in Lösungsmittelgemischen. Kortüm G., Gokhale S. D., Wilski H.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **4**, № 5/6, 286—296 (нем.)

С целью выяснения применимости ур-ния Дебая — Гюккеля — Онзагера $\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c}$ к разб. р-рам электролитов в смешанных р-рителях (СР) изучена зависимость Λ от c для р-ров иодистого тетраэтиламмония (I) в СР (ацетонитрил + нитробензол) (II) и (ацетонитрил + вода) (III) различного состава при 25°, а также вязкость, плотность и диэлектрич. постоянная этих СР. Для р-ров I в II наблюдается линейная зависимость между Λ и $\sqrt{c}$, причем наклон прямых ($\Lambda, \sqrt{c}$) несколько больше теоретич., что обусловлено, по мнению авторов, незначительной ассоциацией ионов I. Для р-ров I в III также наблюдается линейная зависимость между Λ и $\sqrt{c}$. В смесях, богатых ацетонитрилом, эксперим. наклон прямых ($\Lambda, \sqrt{c}$) больше теоретич., но при содержании воды в III > 50 мол. % оба значения совпадают, что обусловлено почти полной диссоциацией I в этих смесях. Указанные р-ры занимают, по мнению авторов, промежуточное положение между «нормальными» системами и системами с ярко выраженными аномалиями. Б. М.

42807. **Эквивалентная электропроводность электролитов в смешанных растворителях. I. KCl в системе вода — метанол. Фостер, Эймис** (The equivalent conductance of electrolytes in mixed solvent. I. Potassium chloride in the water-methanol system. Foster Norman G., Amis Edward S.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **3**, № 5/6, 365—381 (англ.)

Определены Λ р-ров KCl ($5 \cdot 10^{-2}$—$4 \cdot 10^{-5}$ н.) при 25, 35 и 45° в воде, метаноле (I) и их смесях с содержанием 20, 40, 60 и 80 вес. % I. Коэфф. наклона прямых ($\Lambda, \sqrt{c}$) отличаются от рассчитанных по ур-нию Онзагера. Найденные путем экстраполяции значения Λ_0 хорошо согласуются с литературными данными. Предположив, что в I KCl частично ассоциирован в ионные пары, авторы находят, что степень ассоциации KCl равна 5,5% при $c = 5,252 \cdot 10^{-2}$. Изучено влияние т-ры, вязкости η и диэлектрич. постоянной на Λ_0. На кривой зависимости Λ_0 от состава р-рителя наблюдается минимум, положение которого не соответствует положению максимума η. Значения Λ_0 р-ров KCl при

данной т-ре в смесях с разным содержанием I, но имеющих одинаковую η, различны. Сделано заключение, что на Λ_0, кроме т-ры и η, влияет состав р-рителя (вследствие избирательной сольватации ионов) и его диэлектрич. постоянная. См. также РЖХим, 1955, 25867. З. Т.

42808. **Измерение электропроводности расплавленных солей с учетом поляризационных явлений. Крёгер, Вейсгербер** (Leitfähigkeitsmessungen an Salzschmelzen unter Berücksichtigung der Polarisationserscheinungen. Kröger Carl, Weisgerber Peter), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, 5, № 3—4, 192—203 (нем.)

Приводится схема измерительного моста и конструкция ячейки с гладкими Pt-электродами для определения электропроводности ($\varkappa$) расплавленных солей. Для усиления напряжения в измеряемую схему вводился селективный усилитель. Для устранения поляризационных явлений сопротивление расплавов R_x определялось при различных частотах ω. Для расплавов KNO_3 (341,5—410°) и $NaNO_3$ (333—402°) в интервале ω 1000—4000 *гц* R_x пропорционально $(1/\sqrt{\omega})$, что позволяет экстраполировать R_x на $\omega = \infty$ и элиминировать влияние ω. Воспроизводимость значений R_x 0,1%. Опытные данные выражены с точностью $\pm 0{,}15\%$ эмпирич. ур-ниями: для KNO_3 $\varkappa = 2{,}87 \cdot 10^{-3}(t-339)+0{,}6440$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ и для $NaNO_3$ $\varkappa = 4{,}57 \cdot 10^{-3}(t-312)+1{,}009$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. Отмечено совпадение значений $\varkappa$ для KNO_3 с литературными данными (Jaeger F. M., Kapma B., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1920, **113**, 27) и рассмотрены причины расхождений в случае $NaNO_3$. Б. Л.

42809. **О развитии взглядов на возникновение разности потенциалов в гальваническом элементе. Окамото** (電氣化學史の一斷章. 電池内の電位差發生の場所についての論爭を中心として). 岡本剛), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, **22**, № 10, 535—538 (япон.)

Обзор. Библ. 13 назв. М. М.

42810. **Аспекты и проблемы электрохимической термодинамики. Сообщение I. Идеальные цепи. Пьонтелли** (Aspetti e problemi della termo dinamica elettrochimica. Nota I. Catene deali. Piontelli Roberto), Gaz. chim. ital., 1955, **85**, № 5—6, 665—693 (итал.)

Рассматриваются различные электрохим. свойства идеальных гальванич. цепей. Принятые определения позволяют осуществить последовательное термодинамич. рассмотрение электрохим. систем, в частности идеальных гальванич. цепей как в целом, с учетом суммарной хим. р-ции и с применением суммарных термодинамич. функций, так и по отношению к парц. электрохим. процессам. Рассмотрены также вопросы о влиянии т-ры на э. д. с и о термодинамич. толковании электродных потенциалов. В. М.

42811. **К теории неизотермических систем. Хольтан** (On the theory of non-isothermal systems. Holtan Hans, Jr), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 3, 402—406 (англ.)

Исходя из принципа термич. взаимодействия, автор вывел выражения для разности потенциалов, возникающей в термоэлементах, полученные ранее при помощи термодинамики необратимых процессов (РЖХим, 1955, 3487, 3488, 9171). Л. А.

42812. **Ряд напряжений в формамиде. Павлопоулос, Штрелов** (Die Spannungsreihe in Formamid. Pavlopoulos Theodor, Strehlow Hans), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **2**, № 1-2, 89—103 (нем.)

Измерены э. д. с. цепей без переноса, составленных из электрода сравнения $Cd/CdCl_2$ и электродов $Pt(H_2)$/ /HCl, Hg, Rb (0,231%)/RbCl, Hg, K (0,212%)/KCl при различных конц-иях хлоридов с применением формамида (I) в качестве р-рителя. Измерены также э. д. с. цепей с переносом в I, содержащих электроды $Zn/ZnCl_2$, $Cd/Cd(NO_3)_2$, $Tl/TlNO_3$, $Pb/Pb(NO_3)_2$, $Cu/CuBr_2$. На основании проведенных измерений получен ряд напряжений в I при 25°: K —2,872 0,005, Rb $-2{,}855 \pm 0{,}005$, Zn $-0{,}757 \pm 0{,}008$, Cd $-0{,}408 \pm 0{,}009$, Tl $-0{,}344 \pm 0{,}014$, Pb $-0{,}193 \pm 0{,}012$, Cu $+0{,}279 \pm 0{,}012$ *в*. Определены также растворимости (в *моль/л*) NaBr (3,30), KCl (0,90), KJ (3,71), RbBr (1,87) и CsJ (1,66) в I, что позволило установить, что нормальный потенциал водорода в I на 71 *мв* отрицательнее, чем нормальный потенциал водорода в H_2O. В целом ряд напряжений в I незначительно смещен в отрицательную сторону по отношению к ряду напряжений в воде. В. М.

42813. **Водные концентрационные цепи с неводной промежуточной фазой. Бонхёффер, Кальвейт, Штрелов** (Über wäßrige Konzentrationsketten mit nichtwäßriger Zwischenphase. Bonhoeffer K. F., Kahlweit M., Strehlow H.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **1**, № 1-2, 21—41 (нем.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1954, 46169). А. Г.

42814. **Водные концентрационные цепи с неводной промежуточной фазой. II. Кальвейт, Штрелов, Хоккинг** (Über wäßrige Konzentrationsketten mit nichtwäßriger Zwischenphase. II. Kahlweit M., Strehlow H., Hocking C. S.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **4**, № 3/4, 212—219 (нем.)

Измерены э. д. с. φ цепей с р-ром фенилхинолинкарбонового калия (I) в хинолине (II), аналогичным катиониту (K), в качестве неводн. промежуточной фазы (РЖХим, 1954, 46169); электролитом водн. фаз служил KCl. Изучены цепи, приготовленные тремя различными способами; в цепи *a*, наиболее близкой к цепи с K., 2 водн. р-ра KCl приведены в соприкосновение с 0,124 н. I в II; в цепи *b* I предварительно равновесно распределен между водой и II, после чего к водн. фазам добавлен KCl; в цепь *c* входят р-ры I в II, в которых I предварительно равновесно распределен между II и прилежащим р-ром KCl. Кривая (φ, lg *c*) (*c* — конц-ия KCl) для цепи *a* наиболее близка к аналогичной кривой для цепи с K. Для цепи *c* выведено ур-ние для суммы скачков потенциалов на границах фаз $\Delta\varphi_g$. Показано, что диффузионные потенциалы не превышают 1 *мв* и, следовательно, $\varphi = \Delta\varphi_g$, т. е. измеренные значения φ можно сравнивать с вычисленными по этому ур-нию. Вычисленная и опытная кривые (φ, lg *c*) хорошо сходятся. А. Г.

42815. **Об образовании сложных катионов в кислых растворах ацетона и щавелевой кислоты. Антропов Л. И., Смирнова М. Г.**, Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 850—854

Метод электрокапиллярных кривых использован для решения вопроса о природе частиц ацетона (I) и щавелевой к-ты (II), растворенных в воде. Сопоставление кривых (σ, φ) для р-ров I (0,03—3,0 *M*) и II (0,03—0,6 *M*) в 0,01; 0,1 и 1,0 н. H_2SO_4 и 0,1 н. KOH с соответствующими кривыми для р-ров, содержащих типичные поверхностноактивные катионы, анионы и молекулы, показывает, что в водн. р-рах I находится в виде молекул, а II — в виде молекул и анионов. Катионы $[(CH_3COCH_3)H]^+$ и $[(COOH)_2H]^+$, существование которых неоднократно предполагалось, не были обнаружены. Установлено значительное повышение поверхностной активности I при переходе от кислых р-ров к щел., что является,

по мнению авторов, следствием смещения кето-енольного равновесия в сторону енольной формы. Е. М.

42816. Электролит при постоянном электродном потенциале. I. Зависимость тока от времени при замедленном разряде с диффузионным переносом и выводы относительно кинетики. II. Исследования кинетики выделения простых ионов цинка и комплексных ионов серебра. Фильштих, Геришер (Zur Elektrolyse bei konstantem Elektrodenpotential. I. Der Strom-Zeit-Verlauf bei gehemmter Entladung mit Nachlieferung durch Diffusion und Rückschlüsse auf die Kinetik. II. Untersuchungen über die Kinetik der Abscheidung einfacher Zink- und komplexer Silber-Ionen. Vielstich W., Gerischer H.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, 3, № 1-2, 16—33; 4, № 1/2, 10—23 (нем.)

I. Произведен математич. анализ кинетики переходного процесса на электроде при наложении постоянной поляризации относительно электрода сравнения (потенциостатич. метод (ПМ)). Путем экстраполяции кривых ток — время к моменту наложения заданной поляризации (η) получают величину так называемой начальной силы тока (I_a), которая определяется только скоростью процесса разряда — ионизации. Методами операционного исчисления получено решение системы дифф. ур-ний для рассматриваемой задачи при одновременном наличии активационной и концентрационной поляризации и нестационарной диффузии исходных и конечных продуктов. Решение имеет вид: $j(t) = I_a \exp(\lambda^2 t) \cdot \mathrm{erfc}(\lambda \sqrt{t})$ (1), где j — плотность тока, $\lambda = (j_0/nF)\{[\exp(\alpha n\eta/\Phi)/{}_0c_r\sqrt{D_r}] + [\exp(-(1-\alpha) \times n\eta/\Phi)_0 c_{0x}\sqrt{D_{0x}}]\}$, $\Phi = RT/F$, ${}_0c_r$ и ${}_0c_{0x}$ — объемные конц-ии потенциалопределяющих восстановленных и окисленных частиц. Анализ ур-ния (1) показывает, что при $t \to 0$ $j \to I_a(\eta)$, что служит обоснованием вышеупомянутого экстраполяционного метода нахождения I_a. При $\lambda\sqrt{t} \ll 1$ j линейно зависит от $\sqrt{t}$ (активационный контроль), а при $\lambda\sqrt{t} \gg 1$ — от $1/\sqrt{t}$ (диффузионный контроль). Изучение кривых (I_a, η) позволяет делать заключения о кинетике р-ций разряда — ионизации. Так, j_0 определяется по формуле $j_0 = (\Phi/n) \times (\partial I_a/\partial\eta)_{r=0}$ (2), для чего достаточно измерить I_a при малых (± 2—5 *мв*) значениях η; α определяется из эксперим. кривых (I_a, η_0), полученных из данных для более высоких η. Полученные выводы обобщаются на случай, когда разряду должна предшествовать хим. р-ция в р-ре (напр., р-ция диссоциации комплексных ионов), если допустить, что равновесие этой р-ции устанавливается практически мгновенно (РЖХим, 1955, 42683, 42684). В последнем случае ПМ дает возможность особенно просто проанализировать механизм р-ции, в частности, определить состав разряжающихся комплексов. Напр., потенциалопределяющей р-ции: $M + \nu X \rightleftarrows (MX_\nu)^{n+} + ne$ предшествует диссоциация $[MX_\nu]^{n+} + (\mu - \nu)X \rightleftarrows [MX_\mu]^{n+}$, то при условии большого избытка в р-ре комплексообразователя (X) истинный анодный ток $I_a^+ = I_a/[1 - \exp(-n\eta/\Phi)]$ пропорционален ${}_0c_M \cdot {}_0c_X^\nu$, откуда может быть найдено ν: $\nu = (\partial \lg I_a^+ / \partial \lg {}_0c_X)_{{}_0c_M = \mathrm{const}}$ (3) при постоянном потенциале ε. ПМ применим и в случае очень малых j_0, когда метод переменного тока непригоден; напротив, при очень больших j_0 следует предпочесть последний.

II С помощью спец. потенциостата (приведено описание схемы) исследована кинетика выделения ионов Zn (2+) на амальгамном Zn-электроде (~1 мол. %) из $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ *M* $ZnClO_4$ + 1 *M* $NaClO_4$ и кинетика выделения Ag (+) на твердом Ag-электроде из цианистых и аммиачных р-ров при большом избытке комплексообразователей (конц-ия Ag (+) порядка 10^{-3}—10^{-2} *M*, конц-ия CN^- или NH_3 от 10^{-2} до 1 *M*). Для Zn-электрода по ур-нию (2) найдено $j_0 = 2{,}1$ *ма/см²* и получено $\alpha = 0{,}7$, что хорошо согласуется с результатами, найденными ранее (РЖХим, 1955, 42684). Для Ag-электрода в цианистых р-рах определены j_0 при различных конц-иях CN^-, найдено $\alpha = 0{,}5$, и описанным ранее способом (РЖХим, 1955, 42683) показано, что при $[CN^-] < 0{,}1$ *M* разряжаются AgCN, при $[CN^-] > 0{,}2$ *M* разряжаются ионы $[Ag(CN)_2]^-$, тогда как в р-ре преобладают ионы $[Ag(CN)_3]^{2-}$. Для Ag-электрода в аммиачных р-рах эксперим. значения I_a не совпадают с теоретич. кривой (I_a, η) вблизи от равновесного ε, что связано, возможно, с медленностью стадии вхождения в кристаллич. решетку (в еще большей степени такое расхождение наблюдалось в случае разряда простых ионов Ag^+). По ур-нию (3) при $\varepsilon = \mathrm{const}$ из опытных значений I_a найдено значение $\nu = 2$, т. е. в этом случае разряжаются ионы $[Ag(NH_3)_2]^+$, являющиеся одновременно преобладающей формой комплексных ионов в р-ре. И. З.

42817. Введение в методы исследования кинетики электродных процессов. Геришер (Eine Einführung in die Methoden zur Untersuchung der Kinetik von Electrodenprozessen. Gerischer Heinz), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 7-8, 604—612 (нем.)

Доклад на 54-м общем собрании Бунзеновского физ.-хим. о-ва. Рассмотрены 4 метода исследования кинетики электродных процессов: 1) снятие стационарной поляризационной кривой (ПК); 2) осциллографич. регистрация изменения потенциала φ электрода (Э) при поляризации Э током i постоянной силы—«гальваностатич. процесс»; 3) осциллографич. регистрация изменения i при наложении на электрод заданной постоянной поляризации (П) «потенциостатич. процесс» (см. пред. реф.); 4) определение тока обмена j_0 путем измерения кажущегося сопротивления Э в переменном токе. Применение метода 1 в случае одновременного наличия концентрационной и активационной П иллюстрируется на примере анодно-катодной ПК в системе Fe^{3+}/Fe^{2+} в 1 *M* H_2SO_4. Из наклона ПК при равновесном φ может быть непосредственно вычислен j_0, а из общего хода ПК найден коэфф. α. В приведенном примере эксперимент дает $\alpha \approx 0{,}7$ и $j_0/i_d \doteq 1$, где i_d — предельный диффузионный ток. В отличие от 1, нестационарные методы 2 и 3 (а также 4) позволяют изучать более быстрые процессы разряда ионизации при наличии концентрационной П. На примере системы амальгама Zn (1 мол. %)/0,02 *M* Zn^{2+} на фоне 1 *M* $NaClO_4$ показано отличное совпадение опытных «начальных» ПК (т. е. ПК, построенных с использованием значений, полученных путем экстраполяции осциллографич. кривых (φ, t) (2) и (i, t) (3) на $t = 0$) с теоретически рассчитанными для $\alpha = 0{,}75$ и $j_0 = 5{,}4$ *ма/см²* (2) или $j_0 = 5{,}8$ *ма/см²* (3). В дискуссии участвовал Ланге (Lange E.). И. З.

42818. Влияние смеси поверхностноактивных веществ (камфоры и желатины) на электродные процессы на кадмиевом амальгамном электроде. Загайнова Л. С., Стромберг А. Г., Докл. АН СССР, 1955, 105, № 4, 747—750

Исследовано влияние желатины (I) на катодную и анодную поляризацию Cd на амальгамном капельном Cd-электроде в р-рах 10^{-3} *M* $CdCl_2$, насыщ. камфорой (II). Добавка II к р-ру $CdCl_2$ сдвигает анодную волну в положительную, катодную — в отрицательную сторону, причем разность катодного и анодного $\varphi_{1/2}$ ($\Delta\varphi_{1/2\,\text{ак}}$) составляет 0,865 *в*. При $\varphi = -1{,}3$ *в* (насыщ. к. э.)

наблюдается резкое возрастание i, связанное с десорбцией **II**. **II** сильно снижает электрокапиллярную кривую в средней части, причем ее максимум сдвигается на 0,30 *в* в положительную сторону. В присутствии **II** и **I** $\Delta\varphi_{1/2\,\text{ак}}$ уменьшается, по сравнению с р-ром с **II**, но без **I**, в основном за счет сдвига катодной волны в положительную сторону. Это уменьшение тем сильнее, чем выше конц-ия **I** (c). Пользуясь ур-нием необратимой анодно-катодной волны для амальгамного капельного электрода (РЖХим, 1956, 28637) при предположении о постоянстве поверхностной плотности поверхностно-активных в-в при разных φ, авторы рассчитали α, β и приведенный ток обмена i_0^0 ($\lg i_0^0 = \lg (i_0/I_a^\alpha I_\text{к}^\beta) = -\alpha\beta\Delta\varphi_{1/2\,\text{ак}}/b$) (обозначения см. ссылку). При увеличении c от 0 до 0,1 вес. % $i_0^0 \cdot 10^3$ возрастает от 0,0021 до 0.46 μa, α колеблется в пределах 0,31—0,57, β — в пределах 0,52—0,73. Вычисленные с помощью найденных α, β и i_0^0 теоретич. поляризационные кривые совпадают с опытными; по мнению авторов, это подтверждает возможность объяснения полученных результатов теорией замедленного разряда — ионизации. Г. Ф.

42819. Электродная поляризация при электролизе никеля и кобальта на капельном ртутном катоде. Сообщение II. Коваленко П. Н., Надеждина Л. С., Уч. зап. Ростовск. н/Д. ун-та, 1955, **25**, 45—56

В продолжение работы авторов (Ж. общ. химии, 1952, **22**, 740) изучалось восстановление ионов Ni и Co на фоне лимоннокислого натрия (**I**), салициловой к-ты (**II**) и виннокислого натрия (**III**). В **I** при pH $<6{,}2$ волна H^+ маскирует волны Ni и Co. При pH 6—8 i_d изменяется мало; при больших pH (10—12) i_d возрастает (особенно сильно у Co), причем $E_{1/2}$ смещается в отрицательную сторону, что объясняется изменением состава комплексных ионов (КИ). Судя по наклону прямой [$\lg i/(i_d - i)$, E], степень необратимости (СН) восстановления ионов Co и Ni в **I** наибольшая в нейтр. среде. При увеличении конц-ии **I** (pH 12) i_d Ni и Co уменьшаются, а СН р-ции возрастает благодаря образованию более прочных КИ. При увеличении конц-ии NH_4OH значения i_d возрастают, а $E_{1/2}$ — сдвигаются в отрицательную сторону (превращение цитратных КИ в аммиачные). В 1 *M* NH_4OH Co восстанавливается почти обратимо. i_d Ni и Co в **I** пропорциональны конц-иям, а их $E_{1/2}$ совпадают. На фоне 0,2% **II** i_d ионов Ni и Co уменьшаются, а $E_{1/2}$ смещаются в отрицательную сторону при увеличении pH в интервале 3—7, что указывает на возрастание прочности КИ и СН р-ции. При увеличении конц-ии **II** от 0,2 до 0,4% $E_{1/2}$ смещается в отрицательную сторону, i_d возрастает и СН увеличивается. Совместное определение Ni и Co в **II** невозможно из-за слияния их волн. На фоне **III** (1—20%) при увеличении pH от 4,2 до 6,1 i_d ионов Ni и Co сильно уменьшается; при pH 6,1—12 i_d Ni не изменяется, а i_d Co продолжает уменьшаться. При pH 10 волна Co исчезает (в этих условиях возможно определение Ni при наличии избытка Co). $E_{1/2}$ смещается в отрицательную сторону при pH 4,2—6,1; при более высоких pH $E_{1/2}$ не зависит от pH. На фоне **III** Ni восстанавливается более необратимо, чем Co. При переходе от pH 4 к pH 7 СН возрастает, а при более высоких pH остается постоянной. При увеличении конц-ии **III** до 6% (pH 6,3) волна Ni сливается с волной фона, а волна Co остается четкой даже в 20% **III** (в этих условиях возможно определение Co в присутствии избытка Ni). При увеличении конц-ии **III** СН несколько возрастает. Увеличение конц-ии NH_4OH при постоянной конц-ии **III** (2%) приводит к увеличению i_d Ni и сдвигу $E_{1/2}$ в отрицательную сторону, однако почти не влияет на i_d и $E_{1/2}$ Co. На фоне 0,5—1 *M* NH_4OH Ni и Co восстанавливаются обратимо. С. Ж.

42820. Некоторые свойства растворов сульфатов двувалентного олова и их роль в электроосаждении олова. III. Растворы, содержащие сульфат двувалентного олова, серную кислоту и добавки. Дишер (Some properties of tin (II) sulfate solutions and their role in electrodeposition of tin. III. Solutions with tin (II) sulfate, sulfuric acid, and addition agents. Discher C. A.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 11, 617—622 (англ.)

Изучено действие различных органич. добавок на свойства сернокислого электролита для осаждения Sn и результаты сопоставлены с их влиянием на качество Sn-осадков. Осадки Sn классифицированы на 5 типов: блестящие I, матовые II, неплотные и изолированные кристаллы различных видов III, IV и V. Показано, что величина поверхностного натяжения σ, молярной рефракции R, коэфф. Вант-Гоффа i и эквивалентной электропроводности Λ р-ров непосредственно связаны с качеством осадка Sn. Электролиты, дающие осадки I и II, имеют относительно высокую R и $\sigma < 60$ *дн/см*. Область Λ и i, характерная для оптимальных электролитов для осаждения Sn, определяется из трехмерных графиков (Λ, i, R), в которых каждый тип осадков занимает определенный объем. Вязкость и числа переноса ионов влияют в меньшей степени. Электролиты с добавками, свойства которых приближаются к свойствам электролитов без добавок (кроме Λ), дают осадки плохого качества (III, IV, V). Электролит с $R = 28$, $\sigma = 35$ *дн/см*, $i = 3{,}95$ и $\Lambda = 340$ *ом*$^{-1}$ *см*^{2}, дает блестящие осадки Sn. Высказываются соображения о механизме влияния изученных свойств электролита на процесс электроосаждения Sn. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 47867. З. С.

42821. Полная теоретическая поляризационная кривая для окислительно-восстановительного электрода H^+/H_2 для случая механизма Фольмера — Гориучи («электрохимический механизм») и сопоставление с механизмом Фольмера — Тафеля. Феттер (Die vollständige theoretische Stromspannungsbeziehung beim Volmer—Horiutischen («elektrochemischen») Mechanismus der H^+/H_2-Redoxelektrode und die Beziehung zum Volmer—Tafelschen Mechanismus. Vetter Klaus J.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 5, 435—440 (нем.)

Рассмотрены различные теории перенапряжения (η) водорода и ур-ния для катодного и анодного η для случая сочетания механизмов Фольмера и Тафеля ($H^+ + e \to H$; $2H \to H_2$) (1). Полученные автором ранее соотношения (Z. Naturforsch., 1952, **7a**, 328; Z. Elektrochem., 1952, **56**, 797) использованы для вывода полных анодных и катодных поляризационных кривых для случая сочетания механизмов Фольмера и Горучи ($H^+ + e \to H$; $H + H^+ + e \to H_2$) (2) и рассмотрены некоторые предельные случаи. Для случаев 1 и 2 получены выражения для $(d\eta/di)_{i=0}$ и для стехиометрич. множителя $\mu = (2i_0F/RT)(d\eta/di)_{i=0}$ в зависимости от величин токов обмена отдельных стадий. Показано, что критерии $\mu = 2$ для механизма 1 и $\mu = 1$ для механизма 2 соблюдаются лишь в предельных случаях, когда ток обмена процесса $H^+ + e \to H$ меньше, чем ток обмена последующей стадии. Г. Т.

42822. Об определяемых с помощью кривых заряжения количествах водорода, адсорбированного на электродах из благородных металлов при различных

стационарных значениях перенапряжения. Брейтер, Кнорр, Фёлькль (Über die bei verschiedenen stationären Überspannungswerten auf Edelmetallelektroden adsorbierten, mittels Ladekurven bestimmbaren Wasserstoffmengen. Breiter M., Knorr C. A., Völkl W.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 7-8, 681—688 (нем.)

В описанных ранее ячейках (РЖХим, 1956, 3527) в р-рах 2 н. H_2SO_4 в атмосфере H_2 и N_2 снимались осциллографич. кривые заряжения (КЗ) на Pt-, Ir-, Rh- и Au-электродах, активированных предварительной анодной поляризацией и периодич. импульсами анодного тока плотностью i_a ($i_a \gg i_{пр}$, где $i_{пр}$ — предельная плотность анодного тока по H_2). Кол-во электричества Q_1, отвечающее адсорбции кислорода, не зависит от i_a и составляет для гладкой Pt 6,8—7,7·10^{-4} *к/см*^{2} видимой поверхности; для Rh, Ir и Au $Q_1 \approx 10^{-3}$ *к/см*^{2} и с учетом поправки на истинную поверхность соответствует образованию монослоя кислорода. Из КЗ рассчитано относительное покрытие поверхности H-атомами $\theta = 2Q_2/Q_1$, где Q_2 — кол-во электричества, отвечающее ионизации адсорбированных H-атомов. Показано, что θ зависит от стационарного перенапряжения $\eta_{ст}$ на электроде до снятия КЗ; при $\eta_{ст} = 0$ для Pt и Rh $\theta \sim 1$, для Ir $\sim 0{,}8$, для гладкого Au $\sim 0{,}04$. С ростом $\eta_{ст}$ значения θ уменьшаются и обращаются в нуль при $\eta_{ст} = 350$ *мв* для Pt и $\eta_{ст} = 150$ *мв* для Ir и Rh. В случае предварительной катодной поляризации Pt при $i_к \leqslant 1$ *ма/см*^{2} θ не зависит от i_a, при $i_к > 1$ *ма/см*^{2} (выделение газообразного H_2) θ сильно зависит от i_a. Кривые (θ, $\eta_{ст}$) для Pt в области 50 *мв* $\leqslant \eta_{ст} \leqslant 300$ *мв* почти линейны и близки к стационарной кривой (θ, η), вычисленной из одной КЗ, снятой для $\eta_{ст} = 0$. Для Ir и Rh кривые (θ, $\eta_{ст}$) имеют больший наклон и не совпадают с соответствующими нестационарными кривыми. Присутствие даже ничтожных кол-в ионов посторонних металлов в р-ре, напр. Cu, приводит к росту $\eta_{ст}$ во времени при $i_к$ = const на Pt и Au (после их анодного активирования); на КЗ при этом уменьшается длина водородной ветви и появляется новая ветвь, соответствующая переходу в р-р выделившихся ранее атомов Cu. С помощью полученных ранее соотношений (РЖХим, 1955, 36967) выведено ур-ние для зависимости η от времени, которое согласуется с эксперим. данными для Pt при $\alpha = 0{,}38$ и $i_0 = 600$ *ма/см*^{2}. Г. Ф.

42823. Процессы на водородных электродах. Часть I. Платино-водородные электроды. Казенс, Ивс, Сваропа. Часть II. Золото-водородные электроды. Ивс, Сваропа (Hydrogen electrode processes. Part I. Platinum-hydrogen electrodes. Cousens R. H., Ives D. J. G., Swaroopa S. Part II. Gold-hydrogen electrodes. Ives D. J. G., Swaroopa S.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3482—3497 (англ.)

I. Измерялись кривые катодной поляризации гладкой Pt в 0,1 н. HCl в атмосфере H_2 при перемешивании р-ра. Кривые (η, lg i) линейны и имеют коэфф. наклона b, близкий к 0,118 *в*. Результаты плохо воспроизводимы, что связано, по мнению авторов, с изменением состояния поверхности Pt под влиянием следующих факторов: 1) продолжительности катодной поляризации в р-ре, насыщенном H_2, и 2) повторного неоднократного использования электрода, сопряженного с соприкосновением электрода с воздухом и с очищающими реагентами. Попытка устранить неконтролируемое изменение в свойствах электрода предварительной обработкой его поверхности нагреванием в атмосфере H_2 не привела к положительным результатам. В 0,1 н. HCl, насыщенной H_2, потенциалы без тока φ (по в. э. в том же р-ре) равны + 340 *мв* для Pt и + 420 *мв* для Au и уменьшаются с ростом т-ры. При соединении Pt или Au с платинированным Pt-электродом в цепи протекает ток ~ 10 *μа*, быстро убывающий до 0,5 *μа* и снова возрастающий при встряхивании ячейки. При стоянии электродов в разомкнутом состоянии φ изменяется крайне медленно. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения теории водородного электрода (Hills G. J., Ives D. J. G., J. Chem. Soc., 1951, Febr., 305).

II. Исследовано поведение Au-электрода в 0,1 н. HCl. Результаты измерений для Au-электрода без предварительной термич. обработки в H_2 в основном аналогичны результатам, полученным при тех же условиях для Pt: коэфф. b близок 0,118 *в*, результаты плохо воспроизводимы. Для придания поверхности Au воспроизводимого стандартного состояния электрод нагревали в H_2 (6 час. при 750—800° и 17 час. при 500°), причем свойства такого прокаленного электрода (ПЭ) сильно отличались от свойств непрокаленного электрода (НЭ). При установлении некоторой i η для НЭ быстро растет во времени и принимает постоянное значение, для ПЭ — растет сначала быстро, а затем медленно, не достигая постоянного значения даже через 6 час.; η на ПЭ больше, чем на НЭ. После продолжительной катодной поляризации (КП) ПЭ его потенциал φ после размыкания цепи сдвигается в положительную сторону до + 400 *мв* (по в. э. в том же растворе), причем вид кривой спада η зависит от длительности КП при i = const, а также от i. При продолжительной КП НЭ наблюдается образование пузырьков H_2 и прилипание их к электроду, что не имеет места для ПЭ. Указывается, что H_2, применявшийся для получения ПЭ, содержал пары H_2O. При отсутствии следов H_2O в H_2 свойства ПЭ и НЭ почти не отличаются. Полученные результаты с ПЭ авторы объясняют дезактивацией электрода при его прокаливании в H_2 и рассматривают ПЭ как неравновесный атомарный водородный электрод. Рост η на ПЭ связан с накоплением H на его поверхности. В более поздних стадиях роста η происходит проникновение H в решетку Au, что подтверждается зависимостью вида кривых спада η от продолжительности КП. Рассматриваются рекомбинационный и электрохим. механизмы десорбции применительно к явлениям, наблюдаемым на ПЭ. Г. Ф.

42824. Исследование коэффициента разделения тяжелого водорода при электролизе. Цике, Фодор (A nehézhidrogén elektrolitos szétválasztási tényezojére vonatkozó vizsgálatok. Czike Kálmán, Fodor Józsefné), Magyar tud. akad. Közp. fiz. kutató intéz. közl., 1954, **2**, № 2, 252—260 (венг.)

Начато систематич. исследование влияния различных факторов (материал, величина и форма электродов; плотность тока i; конц-ия, состав и т-ра электролита и др.) на величину коэфф. электролитич. разделения (α) дейтерия и водорода при длительном электролизе водн. р-ров щелочи. Наибольшие значения $\alpha = 8{,}0 \pm 0{,}5$ получены при электролизе 0,5 н. KOH при 15—16° и $i = 1{,}2$ *а/см*^{2} в электролизерах с коаксиальными цилиндрич. Ni-электродами или электродами из никелированного Fe. При использовании Fe-электродов значения α ниже (6,7—7,0). И. З.

42825. Перенапряжение водорода на кадмии в водных растворах электролитов. Бельмонди (La sovratensione di idrogeno su cadmio in soluzioni acquose di elettroliti. Belmondi Giorgio), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 1-2, 124—129 (итал.)

Измерялось перенапряжение η водорода на Cd-электроде (99,99% Cd) в 1 н. HCl, 1 н. H_2SO_4, 1 н.

$HClO_4$, 1. н. KCl и 0,5 н. HCl + 0,5 н. $HClO_4$. В р-рах H_2SO_4, $HClO_4$ и KCl соблюдается ур-ние Тафеля (коэфф. *b* равны соответственно 0,137; 0,144 и 0,185 *в*.). В р-ре 0,5 н. HCl + 0,5 н. $HClO_4$ на кривой (η, lg *i*) наблюдается спад η. При данном значении *i* происходит уменьшение η в ряду $HClO_4 > H_2SO_4 > HCl$. См. также РЖХим, 1955, 5344. В. М.

42826. Перенапряжение водорода на кадмии в щелочной среде. Джента, Бельмонди (La sovratensione di idrogeno su cadmio in ambiente alcalino. Genta Vinicio, Belmondi Giorgio), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 1—2, 111—123 (итал.)

Измерялось перенапряжение η водорода на Cd-электроде (99,99% Cd) при 25° в р-рах KOH (1, 3, 4, 6 и 8 н.) в интервале *i* $1{,}10^{-5}$—0,1 *а/см*². В этих условиях соблюдается ур-ние Тафеля, причем постоянная *b* меняется от 0,160 до 0,099 *в* с ростом конц-ии KOH от 1 до 8 н. Полученные данные подверглись обработке с целью выяснения их соответствия с теорией абс. скоростей р-ций. В координатах $[(i/c), c]$, где *c* — конц-ия H_2O, при $\eta = \text{const}$ получаются кривые с максимумом. В. М.

42827. Исследование электрохимического поведения системы $O_2 — H_2O_2 — H_2O$. Потенциометрические измерения с платиновым электродом. Бьянки, Ривольта (Ricerche sul comportamento elettrochimico del sistema $O_2 — H_2O_2 — H_2O$. Misure potenziometriche su elettrodo di platino. Bianchi G., Rivolta B.), Chimica e industria, 1954, **36**, № 5, 358—365 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Изучалось катодное восстановление (КВ) O_2 на Pt-электроде в 0,5 *М* Na_2SO_4 + 0,5*М* H_3BO_3 (pH 6,1), а также КВ и анодное окисление H_2O_2 (от 1,47 до $1{,}6\cdot10^{-4}$ *М*) в р-рах с pH 3,1; 6,4 и 9,5 и влияние добавок солей Hg, Cd и As на эти процессы. Показано, что КВ O_2 и H_2O_2 характеризуется небольшим перенапряжением (П); П КВ H_2O_2 сильно зависит от конц-ии H_2O_2. При малых конц-иях H_2O_2 наряду с КВ H_2O_2 идет процесс КВ O_2. Анодное окисление H_2O_2 происходит при потенциалах, близких к равновесным. Рост т-ры (25—45°) приводит к уменьшению КВ H_2O_2 и мало влияет на П КВ O_2. Добавление следов солей Hg, Cd и As не влияет на П КВ H_2O_2. Состав р-ра не влияет заметно на П КВ O_2 и H_2O_2; pH не влияет на П КВ O_2. В. М.

42828. Поведение хлорит-иона на ртутном капельном электроде. Сообщение 2. Поведение в сильнощелочной среде. Конопик, Вернер (Das Verhalten des Chloritions an der Hg-Tropfelektrode. II. Mitt.: In stark alkalischem Medium. Konopik N., Werner E.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 6, 937—951 (нем.)

В смеси NaOH + NaCl (pH 11—14,5) при постоянной конц-ии Na^+ (~ 4 н.) ClO_2^- дает две волны в интервале от —0,7 до —1,0 *в* и при —1,61 *в* (насыщ. к. э.). Первая волна появляется только при pH 10—11. Ее высота вначале очень мала, медленно увеличивается до pH 13,8, а до pH 14,2 быстро возрастает почти в 8 раз; при увеличении pH $E_{1/2}$ сдвигается в отрицательную сторону. Высота 2-ой волны до pH 14 не меняется, а затем заметно уменьшается; до pH 14 $E_{1/2}$ не зависит от pH, а затем становится более отрицательным. В смеси NaOH + $NaClO_4$ (конц-ия Na^+ ~ 8,5 н.) обе волны ниже, чем в смеси NaOH + NaCl. $E_{1/2}$ второй волны при pH 13,9—14,2 не изменяется (~ —1,53 *в*), при pH > 14,25 $dE_{1/2}/d\,\text{pH} = -240$ *мв*. При pH 14,3 волны ClO_2^- не зависят от конц-ии катиона. При pH 13,6 при конц-ии фона *c* = 0,5 н. на первой волне при —1,55 *в* наблюдается минимум тока (2-я волна отсутствует); при увеличении *c* высота волны сначала заметно возрастает (до *c* = 1,3 н. Na^+), затем уменьшается, а $E_{1/2}$ становится более положительным. Высота 2-ой волны, которая появляется при *c* = 1,3 н. Na^+, не зависит от *c*, а $E_{1/2}$ меняется по ур-нию: $E_{1/2} = -1{,}974 + 0{,}540 \lg c$. При *c* = 2—4 н. сила тока после минимума на 1-ой волне возрастает; минимум становится более плоским, а затем исчезает. При pH 13,6 и 14,6 сумма высот обеих волн пропорциональна конц-ии ClO_2^-; при увеличении конц-ии ClO_2^- их $E_{1/2}$ становятся более отрицательными. Сообщение 1 см. РЖХим, 1954, 32166. С. Ж.

42829. Кинетика полярографического восстановления ацетофенона и бензальдегида в умеренно кислых растворах. Черников, Лошкарев (Кінетика полярографічного відновлення ацетофенону і бензальдегіду помірно кислих розчинах. Черніков О. І., Лошкарьов М. О.), Доповіді АН УРСР, 1955, № 6, 545—550 (укр.; рез. русс.)

В умеренно кислых спиртоводных р-рах ацетофенон (I) и бензальдегид (II) дают две волны. Начиная с конц-ии 0,01 *М* для I и 0,012 *М* для II высота первой волны перестает зависеть от конц-ии I и II, но продолжает зависеть от конц-ии ионов H^+. Характер зависимости $i_{\text{пр}}$ от конц-ии к-ты соответствует первому порядку р-ции по H^+. Предполагается, что первая волна (кинетическая) соответствует восстановлению I или II при наличии адсорбционной пленки, а вторая — при ее отсутствии. Это подтверждается результатами электрокапиллярных измерений (десорбция II при сильноотрицательных *E*), а также наличием на второй волне максимумов, вызываемых десорбцией I или II. Зависимость *E* первой волны II от pH выражается ур-ниями: *E* = const—0,06 pH (pH 3—5) и *E* = const — —0,11 pH(pH 5—6). На струйчатом Hg-электроде адсорбционные явления ослабляются: первая волна II пропорциональна конц-ии II даже при конц-ии 0,04 *М* и выше. С. Ж.

42830. Получение оксикарбонильных соединений электролитическим восстановлением соединений, содержащих карбонильную группу. Виман, Паже (Hydroxycarbonylation par réduction électrolytique de composés carbonylés. Wiemann Joseph, Paget Michel), Bull. Soc. Chim. France, 1955, № 2, 285—287 (франц.)

Изучено электровосстановление кротонового альдегида (I) на Pb, Cd, Sn и окиси мезитила (II) на Hg, Pb, Sn при т-рах от —5 до 20° в атмосфере CO_2. Для I выход продуктов фуранового ряда (18—22%) не зависит от природы катода, а выход гликоля на Pb, Cd и Sn равен соответственно 7, 10 и 25%. Для II выход соединений фуранового ряда не зависит от катода, кол-во гликоля мало, отношения выходов *цис*- и *транс*-формы для различных катодов не одинаковы. В. О.

42831. Перенапряжение в расплавленных электролитах. Пионтелли, Штернхейм (Overvoltages in melted electrolytes. Piontelli R., Sternheim G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1971—1972 (англ.)

В продолжение работы авторов (РЖХим, 1955, 13665; 1956, 22103) измерялись анодное и катодное перенапряжения (ε) электродов (Э) $Pb/PbCl_2$ + KCl (40 и 55 вес.%) при 560° и 670°; $Cd/CdCl_2$ и $Cd/CdCl_2$ + + KCl при 590°; $Sn/SnCl_2$ и $Sn/SnCl_2$ + KCl при 350°; $Zn/ZnCl_2$ и $Zn/ZnCl_2$ + KCl при 490°. Зависимость ε от плотности тока для всех изученных систем выражается прямыми, коэфф. наклона которых определяется расстоянием между поляризованным Э и Э сравнения. Вычитая омич. сопротивление в слое электролита между изучаемым Э и Э сравнения, авторы находят, что истинное перенапряжение равно нулю в пределах точности измерений. Б. Л.

42832. Электрохимическое разделение двойных сплавов свинца с висмутом, сурьмой, мышьяком и оловом в расплавленном электролите. Делимарский Ю. К., Туров П. П., Гитман Е. Б., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 6, 687—693

С целью выяснения возможности отделения Pb от Bi, Sb, As и Sn проведены опыты анодного растворения двойных сплавов в расплавленном электролите, состоящем из эвтектич. смеси $PbCl_2$, KCl и NaCl при 500°. Исходя из величин относительных электродных потенциалов указанных металлов в расплавленных солях (РЖХим, 1955, 34131), можно предполагать, что электрохим. разделение этих металлов возможно. При растворении сплава Pb-Bi при анодной плотности тока $i = 0{,}42$ $а/см^2$ катодный Pb содержал $<$0,001% Bi независимо от степени извлечения Pb из анодного сплава. При $i = 0{,}5$ $а/см^2$ и содержании Sb до 23 ат.% в анодном сплаве на катоде выделялся Pb с содержанием ~0,05% Sb; если содержание Sb в аноде не превышало 1%, то при $i = 1$ $а/см^2$ катодный Pb содержал только 0,01—0,02% Sb. Сплавы Pb-As также разделяются электрохимически, тогда как разделение сплава Pb-Sn затруднено. Наблюдавшаяся анодная поляризация обусловлена конц. изменениями в солевой фазе. Б. М.

42833. Электролитическое окисление хромита в карбонатных расплавах. Рахман, Зоха, Хундкар (Electrolytic oxidation of chromite in fused carbonate melts. Rahman A., Zoha M. S., Khundkar M. H.), Pakistan, J. Scient. Res., 1955, **7**, № 1, 12—22 (англ.)

Более подробное изложение опубликованной ранее статьи (РЖХим, 1955, 23366). С повышением продолжительности электролиза расплава хромита (I) в K_2CO_3 от 1 до 5 час. выход CrO_3 увеличивается от 47,6 до 83,1% при 700° и от 41,2 до 77,8% при 800°. Линейная зависимость между $\lg c$ и τ (c — % I, τ — время) показывает, что окисление I является р-цией 1-го порядка. С увеличением i от 10 до 20 $а/см^2$ выход CrO_3 падает от 88 до 75,2%. Разбавление расплава I карбонатом приводит к увеличению извлечения CrO_3. При окислении I в смеси K_2CO_3 и Na_2CO_3 (1 : 1) наблюдается более низкий выход CrO_3 (при 725° в течение 4 час. окислилось 15,3% I). Б. Л.

42834. Влияние внешнего сопротивления и сопротивления электролита на работу электрохимического элемента с одним легко поляризующимся электродом. Шварц (Der Einfluß der Außen und Elektrolytwiderstände auf die Arbeitsweise elektrochemischer Modellelemente mit einer leicht polarisierbaren Elektrode. Schwarz Wolfram), Werkstoffe und Korrosion, 1953, **4**, № 6, 211—216 (нем.)

Проанализировано распределение потенциала (φ) на различных участках замкнутых и разомкнутых цепей, состоящих из гальванич. элемента с одним легко поляризующимся электродом и внешнего (переменного) сопротивления, а также распределения φ при введении в электролит электродов сравнения. И. З.

42835. Электрохимическое исследование коррозии монокристаллов α-железа в разбавленных кислотах. Энгелль (Elektrochemische Untersuchungen der Korrosion von α-Eisen-Einkristallen in verdünnten Säuren. Engell Hans-Jürgen), Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, **26**, № 7, 393—404 (нем.)

Путем аналитич. определения кол-ва Fe, переходящего в р-р при катодной и анодной поляризации Fe-электрода, исследована зависимость скорости анодного процесса растворения монокристаллов Fe с различной ориентировкой (О) граней в разб. р-рах H_2SO_4, $HClO_4$ и HNO_3 при перемешивании от потенциала. Показано, что влияние О наблюдается лишь при больших скоростях анодного процесса $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ и выражается в расхождении анодных поляризационных кривых (АПК), снятых для различных граней. Октаэдрич. грани (111) обладали при этом наибольшей, куб. грани (100) — наименьшей скоростью растворения (при данном потенциале). В области малых значений плотности анодного тока i этот эффект О исчезает и АПК сливаются в одну общую ветвь. Существование двух областей на АПК связано, по мнению автора, с тем, что растворение Fe протекает в две стадии: переход наименее прочно связанных ион-атомов из кристаллич. решетки в адсорбционный слой (АС) и переход ионов металла из АС в р-р. Равновесие в пределах АС при малых i существенно не нарушается, и скорость процесса определяется второй стадией, на которую О граней почти не оказывает влияния. При более высоких i контролирующей становится 1-я стадия (так как энергия активации второй стадии понижается под влиянием электрич. поля в двойном слое), скорость которой зависит от кристаллографич. О растворяющихся граней. А. Ш.

42836. Электрохимия ингибирующего действия. Мирс (The electrochemistry of inhibitor action. Mears R. B.), Corrosion, 1955, **11**, № 8, 50—52 (англ.)

Обзорная лекция. Е. М.

42837. Исследование неорганических ингибиторов. Берточчи (Contributo allo studio degli inibitori inorganici. Bertocci U.), Metallurgia ital., 1954, **46**, Suppl. al., № 5, 64—66 (итал.)

Исследовано ингибирующее действие Sb, As и Sn на растворение Fe, Co и Ni в HCl (1—11,73 н.) при 25°. При данной конц-ии HCl (c) по мере возрастания конц-ии Sb в р-ре на поверхности металла образуется вначале губчатое покрытие (ГП), затем макрокристаллич. покрытие (МП) и, наконец, зеркальное покрытие (ЗП), полностью ингибирующее растворение Fe, Co и Ni в HCl. МП ингибирует частично, ГП усиливает растворение. При возрастании c миним. содержание Sb в р-ре, необходимое для образования ЗП, снижается. При $c<3$ н. ЗП вообще не образуется. Аналогичные явления наблюдаются при добавлении As. Ингибирующее действие Sn менее четко выражено и наблюдается только при высоких c. В. Щ.

42838. Окисно-никелевый электрод. Часть 1. Бригс, Джонс, Уинн-Джонс (The nickel oxide electrode. Part 1. Briggs G. W. D., Jones Elizabeth, Wynne-Jones W. F. K.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 10, 1433—1442 (англ.)

Подробное изучение поведения положительных электродов щел. аккумуляторов затруднено из-за того, что известные способы изготовления окиси Ni не дают воспроизводимых результатов. Авторами установлено, что электроды, полученные хим. воздействием р-ра NaClO на Ni при 70—80° в течение 2 мин. или электроосаждением окислов Ni на Ni или Pt из р-ра 0,1 н. $NiSO_4$ + 0,1 н. CH_3COONa + 0,001 н. KOH при 25°, пригодны для подробных колич. исследований. Анодные и катодные кривые зависимости потенциала от времени при постоянной плотности тока i, полученные на этих электродах в 0,1; 1 и 5 н. KOH, в основном сходны с кривыми, полученными другими авторами; не наблюдалась, однако, площадка, приписываемая образованию промежуточных окислов Ni_3O_4 или $Ni_3O_2(OH)_4$ (Glemser, Einerhand, Z. Elektrochem, 1950, 54, 302). Изменение i не влияет на форму кривых, но сдвигает их в положительную сторону при заряде и, в немного меньшей степени, в отрицательную сторону при разряде. Разбавление электролита вызывает незначительный сдвиг в положительную сторону. Исследование состава окислов дает цифры, не соответствующие стехиометрич. ур-ниям: при окислении осадок имеет со-

став, соответствующий ф-ле $NiO_{1,8}$, при восстановлении— ф-ле $NiO_{1,6}$. В. Л.

42839. **Исследования в области полярографии с переменным током. I. Теория. Тати, Камбара II. Основная электрическая схема и некоторые экспериментальные результаты. Сэнда, Окуда, Тати. III. Обратимые волны. Окуда, Тати. IV. Обратимое поведение анионов. Такэмори, Тати** (Studies on A. C. polarography. I. Theoretical treatment. Tachi Isamu, Kambara Tomihito. II. Fundamental circuit and some experimental results. Senda Mitsugi, Okuda Mitsuko, Tachi Isamu. III. Reversible wave. Okuda Mitsuko, Tachi Isamu. IV. Reversible behaviour of anions. Takemori Yoshio, Tachi Isamu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 1, 25—41; № 3, 151—156 (англ.)

I. Рассмотрены изменения конц-ий окисленной и восстановленной форм в-ва в приэлектродном пространстве при наложении на электрод помимо постоянного напряжения $E_{=}$ переменного синусоидального напряжения $E_{\sim} = A \sin \omega t$. При выводе ур-ний предполагалось, что электрохим. равновесие на электроде достигается мгновенно. Для упрощения синусоидальное $E_{\sim}$ заменялось эквивалентным ему напряжением, изменяющимся с той же частотой по прямоугольной форме с амплитудой $\pm A/\sqrt{2}$. Эффект наложения прямоугольного $E_{\sim}$ рассмотрен ранее (РЖХим, 1955, 42677); в данной работе найдено, что постоянная слагающая суммарного тока $\bar{i}_{=} = \overline{(i_1 + i_2)}$, где $\bar{i}_1$ и $\bar{i}_2$ — соответственно токи при потенциалах $E_{=} = \pm A\sqrt{2}$. Для переменной составляющей найдено $\bar{i}_{\sim} = \pi [1{,}195 \times \times \sqrt{(\omega/2\pi)} - (^1/_4)] (\bar{i}_1 - \bar{i}_2) \cdot \sin \omega t$. Измерение $\bar{i}_{=} = f(E_{=})$ соответствует снятию полярограмм типа Фурнье (Ф) (Fournier M., G. r. Acad. sci., 1951, **232**, 1673), тогда как кривые $\bar{i}_{\sim} = f(E_{=})$ отвечают полярограммам Брейера (Б) (РЖХим, 1956, 507). Показано, что для необратимых систем волны Ф следуют ур-нию $E = E_{1/2} + (RT/\alpha nF) \ln \cosh (\alpha nFA/RT) + (RT/\alpha nF) \times \ln[(I_d - I)/I]$. Если $A > 100$ *мв*, то $\Delta E_{1/2} = E_{1/2\,(\Phi)} - E_{1/2} \approx \Delta E + RT/\alpha nF \ln {}^1/_2$, т. е. сдвиг между волной Ф и обычной волной пропорционален приложенному $E_{\sim}$. При малых значениях A $\Delta E_{1/2} \approx \alpha nF (\Delta E)^2/2RT$.

II. Приведена универсальная электрич. схема, позволяющая автоматически регистрировать обычные полярограммы, волны типа Ф и Б, причем последние также при наложении $E_{\sim}$ с плавно меняющейся амплитудой. Эксперим. показано, что высота пика волн Б падает при уменьшении электропроводности р-ра (при уменьшении конц-ии фона). На примере полярограмм Ф для Ni^{2+} в 0,1 н. KCl показано, что зависимость $\Delta E_{1/2}$ от $E_{\sim}$ при $E_{\sim} > 100$ *мв* становится линейной; путем графич. экстраполяции этой зависимости найден коэфф. α ($\sim 0{,}3$). На примере восстановления Tl^{+} и нитробензола в р-ре KCl показано, что если в р-ре имеются два в-ва с очень близкими $E_{1/2}$, но восстанавливающиеся с разной степенью обратимости, то на волне Ф наблюдаются две ступени, а пик волны Б почти целиком отвечает в-ву, восстанавливающемуся обратимо.

III. Сняты полярограммы Ф и Б для Tl^{+} в р-ре 0,1 н. KCl. Волны Ф с различной величиной $E_{\sim}$ пересекаются в точке $E_{1/2}$ и их форма совпадает с теоретич. Волны Б имеют пик немного положительнее (на ~ 20 *мв*), чем $E_{1/2}$. Небольшой пик Б появляется в области E, соответствующий электрокапиллярному максимуму Hg, вследствие перезарядки двойного слоя на границе Hg — р-р и в отсутствие Tl^{+}. Как на Ф-, так и на Б-волнах при некоторых E наблюдаются скачкообразные изменения тока, вызываемые изменением периода капания при наложении $E_{\sim}$. Высота пика (i_p) волн Б ниже, чем предсказано теорией. При изменении амплитуды $E_{\sim}$ волны Ф почти следует теоретич. ур-ниям. i_p волн Б для Tl^{+} линейно изменяется с $E_{\sim}$ при $E_{\sim} > 40$ *мв*; в случае Cd^{2+} пик волны Б возрастает с $E_{\sim}$ не линейно, а медленнее, стремясь к некоторому пределу. Различие в поведении Tl^{+} и Cd^{2+} приписано различной обратимости электродных процессов. При изменении высоты h столба Hg i_d волны Ф изменяется линейно с $\sqrt{h}$; i_p волны Б не зависит от h. i_d волн Ф, как и i_d обычных волн пропорционален конц-ии деполяризатора. i_p волн Б для Tl^{+} изменяется линейно с конц-ией Tl^{+} в пределах 10^{-4}—10^{-3} *M*. Для Cd^{2+} при конц-ии $> 10^{-3}$ *M* волна Б увеличивается с ростом конц-ии не линейно, а медленнее, стремясь к некоторому пределу.

IV. Сняты обычные полярограммы, а также волны Ф и Б Cl^{-}, Br^{-}, J^{-} и $S_2O_3^{2-}$ на фоне 0,2 н. KNO_3 и CN^{-} на фоне 0,2 н. NaOH. Показано, что в случае Cl^{-} и J^{-} потенциал пика (E_1) волн Б лежит близко от потенциала резкого подъема обычных волн (E_2). Для Br^{-} обычная волна имеет предволну (адсорбционного типа), поэтому $E_1 > E_2$. Волны Б для $S_2O_3^{2-}$ и CN^{-} несимметричны, их E_1, в согласии с теорией, лежит вблизи потенциала, соответствующего $i = (\sqrt{2} - 1)\, i_d$ обычных волн. Общий вид волн Б близок к производным кривым обычных полярограмм. Волны Ф для Cl^{-} и CN^{-} пересекаются с обычными волнами в точке перегиба последних, у $S_2O_3^{2-}$ — при более отрицательном потенциале; у Br^{-} и J^{-} волны Ф сдвинуты относительно обычных волн. Высоты волн Б пропорциональны конц-иям анионов лишь в пределах от $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ до $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ *M*, что связано, повидимому, с увеличением относительного сопротивления внешней цепи. С. М.

42840. **Влияние переменных полей на период капания полярографических электродов. Бьюкенен** (Effect of alternating fields on the drop times of polarographic electrodes. Buchanan G. S.), Austral. J. Sci., 1954, **17**, № 3, 103—104 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 505, см. также РЖХим, 1955, 34150) изучено влияние частоты f (20—90 пер/сек) налагаемого переменного напряжения $E_{\sim}$ на период капания T Hg-электрода при различных потенциалах $E_{=}$ последнего. При $E_{=} = \mathrm{const}$ с ростом f величина $T_{\sim}$ постепенно уменьшается по сравнению с $T_{=}$ ($T_{=}$ — период капания при том же $E_{=}$, но без наложения $E_{\sim}$). По достижении некоторой критич. $f = f_k$ значение $T_{\sim}$ резко увеличивается (на ΔT), делаясь равным $T_{=}$; дальнейшее увеличение f не влияет на T; f_k линейно возрастает с амплитудой $E_{\sim}$. При $E_{=}$, соответствующем максимуму электрокапиллярной кривой, наложение $E_{\sim}$ не влияет на T. В присутствии поверхностноактивных в-в расширяется диапазон $E_{=}$, внутри которого наложение $E_{\sim}$ не изменяет T (при добавлении *н*-гептилового спирта и 0,1 н. KJ этот диапазон возрастает от 50 до 700 *мв*). С. М.

42841. **Полярографическое поведение тионатов. Субрахманья** (Polarographic behaviour of thionates. Subrahmanya R. S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A42**, № 5, 267—278 (англ.)

Исследовалось полярографич. восстановление ди- (**I**), три- (**II**), тетра- (**III**) и пента- (**IV**) тионатов в водн. и

спиртово-водн. р-рах на фоне различных солей. При применении Ва-соли **I** волна **I** не обнаружена вплоть до начала разряда Na^+. $E_{1/2}$ волны **II** на фоне KCl равен —1,652 *в* (насыщ. к. э.) для 0,1 *M* KCl и —1,243 *в* для 2*M* KCl. На фоне 0,05 *M* KJ **II** образует две волны, сливающиеся в одну при увеличении конц-ии KJ до 2 *M*. Для **III** на фоне 1 *M* HCl $E_{1/2}$ =—0,285 *в*. На фоне 0,06 *M* KJ **III** образует две волны с $E_{1/2}$—0,60 и —1,32 *в*. С ростом конц-ии KJ происходит слияние волн в одну (для 3*M* KJ $E_{1/2}$ = —0,80 *в*). В присутствии 50% спирта **III** дает четкую волну на фоне KCl и KJ. Для **IV** в 1 *M* HCl $E_{1/2}$ = —0,211 *в*; при уменьшении конц-ии HCl $E_{1/2}$ сдвигается в отрицательную сторону. Анализ волн показывает, что **II** и **III** восстанавливаются необратимо, **IV** — обратимо с участием соответственно 2; 2 и 4 электронов. Для полярографич. определения **II** и **III** в смеси следует определять **III** на фоне 1 *M* HCl, а содержание **II** + **III** на фоне 1 *M* KCl (KJ) в присутствии 50% спирта и 0,01% желатины. **IV** определяется в присутствии **III** в 2 *M* HCl с добавкой 50% спирта. Г. Ф.

42842 К. Введение в практическую полярографию. Гейровский, Зуман (Bevezetés a gyakorlati polarográfiába. Heyrovsky J., Zuman P. Csehből. Ford, Budapest, Akad. Kiadó, 1955, 204 l., ill., 30 ft.) (венг.)

42843 Д. Электрокинетические свойства тонких слоев на поверхности раздела фаз. Варвас Ю. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1955

42844 Д. О кинетике растворения никеля в растворах некоторых электролитов. Павловская Н. Н. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. гос. пед. ин-т, Л., 1955

42845 Д. Перенапряжение водорода на палладии, платине, золоте и меди. Кламрот (Wasserstoffüberspannung an Palladium, Platin, Gold und Kupfer. Clamroth Rudolf. Diss. Techn. H., München, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 943 (нем.)

42846 Д. О процессах, происходящих на палладиевом катоде и на палладиево-водородном диффузионном катоде. Бишофф (Über die Vorgänge an der Palladium Kathode und an der Palladium-Wasserstoff-Diffusionskathode. Bischoff Hans. Diss. Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1365 (нем.)

42847 Д. Исследование кинетики электрохимического окисления и восстановления хингидрона. Нонински Хр. Ив. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

42848 Д. Электровосстановление и электроокисление в растворах солей кислородных кислот серы (на примере персульфата аммония). Кравцов Е. Е. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ростовск.-н/Д. ун-т, Ростов-на-Дону, 1955

42849 Д. Исследование свинцовых пирофосфатных электролитов. Гудович Н. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Киевск. политехн. ин-т, Киев, 1956

42850 Д. Полярографические исследования в органических растворителях. Штурм-цу-Фелинген (Polarographische Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln. Sturm zu Vehlingen Ferdinand von. Diss. Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1376 (нем.)

См. также: Электроосаждение металлов 43853, 43857, 43870, 43874, 43876, 43879, 43898. Коррозия 45564, 45570, 45572—45574, 45576, 45588, 45600—45602, 45610—45612, 45619, 45621. Полярография 42661, 42781, 42794, 42923, 43088, 43503, 43533, 43536, 43568, 43573, 43583, 43593, 45356, 45358, 45626, 45793; 13141Бх, 13142Бх, 13891Бх. Хим. источники тока 43895. Электропроводность 42616, 42619, 42623, 42797, 42879, 42912. Методика электрохим. измерений 43469, 43470—43472, 43588, 43669—43672, 43683, 43718, 44132, 45810; 13143Бх. Газовая электрохимия 42759, 43744. Др. вопр. 42547, 42637, 42725, 42727, 42918, 43852, 43896, 44135, 44311; 14099Бх.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

42851. Адсорбционное влияние среды на механические свойства твердых тел. Ребиндер П. А. В сб.: Некоторые вопр. усталостной прочности стали с учетом влияния активной среды. Киев, АН УССР, 1955, 5—14

Обзор работ советских ученых по указанному в заголовке вопросу. Библ. 22 назв. Н. Ф.

42852. Флотация.— (Flotation.—), Chem. Engng Progr. Symposium. Ser., 1954, **50**, № 15, 1—3 (англ.)

Симпозиум по теории и практике флотации. В. А.

42853. Флотация кварца с анионными коллекторами. Годен, Фюрстенау (Quartz flotation with anionic collectors. Gaudin A. M., Fuerstenau D. W.), Mining Engng, 1955, **7**, № 1, 66—72 (англ.)

По потенциалам течения через слой кварцевого порошка 48/65 меш измерены ζ-потенциалы кварца в воде и водн. р-рах NaCl, $NaNO_3$, NaOH, HCl, $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, лаурата и олеата Na. Показано, что потенциалопределяющими ионами для кварца являются ионы H^+ и OH^-. Поэтому pH р-ра существенно влияет на адсорбцию всех прочих ионов на кварце. Противоионы Na^+ поверхностно неактивны, а ионы Ca^{2+} и Al^{3+} притягиваются к кварцу хим. силами и могут изменить знак ζ-потенциала. Ионы мыл не могут сами по себе адсорбироваться на отрицательной поверхности кварца. При добавке же ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} (активаторов) последние адсорбируются, частично дегидратируются и ассоциируются с ионами мыл, что и приводит к гидрофобизации поверхности кварца. Н. Ф.

42854. Молекулярно-кинетическая теория эффекта Коста Рибейро. Маскареньяс (Molecular-collision theory of the Costa Ribeiro effect. Mascarenhas S.), Anais. acad. brasileira sienc., 1954, **26**, 335—343

Образование электрич. двойного слоя на границе твердое тело — жидкость рассмотрено с учетом влияния молекулярных ударов. Механизм процесса характеризуется ионизацией молекул твердой структуры активированными молекулами жидкости. На основе максвелл-больцманновской статистики исследовано распределение зарядов на жидкой стороне слоя. Предложена схема механизма, объясняющего эффект Рибейро захватом зарядов твердой стороной двойного слоя. Показано, что в эксперим. условиях Рибейро теоретич. значение остаточного заряда для каждого в-ва может быть согласовано с константой Рибейро, зависящей от кристаллич. структуры и ориентации, а также от энергетич. уровней молекул.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 8, 5072. Jaffe H. H.

42855. Термодинамика проникновения молекул в монослой при постоянной площади последнего. Часть 1. Петика (The thermodynamics of monolayer penetration at constant area. Part I. Pethica B. A.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 10, 1402—1411 (англ.)

С помощью поверхностных весов Ленгмюра измерено изменение поверхностного давления π монослоев холе-

стерина (I) на воде и на 0,145 *M* NaCl с боратным буфером pH 7 при добавлении к р-ру додецилсульфата Na (II), а также $C_{12}H_{25}SO_3Na$ (III), $C_{12}H_{25}NH_2HCl$ (IV), $C_{11}H_{23}COOH$ (V), $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3$ (VI). Молекулы детергента из р-ра проникают в монослой I, и при постоянной общей площади наблюдается рост давления $\Delta\pi$. Изотермы проникновения описываются ур-нием Ленгмюра $1/\Delta\pi = (1/\Delta\pi_{\text{макс}})[1 + (k/c)]$, где k — постоянная, c — конц-ия детергента в р-ре. По степени проникновения в монослой детергенты располагаются в ряд II > III > IV > V > VI. При площади > 38A² ур-ние Ленгмюра неприменимо. Для описания процесса проникновения использовано ур-ние Гиббса. Основное затруднение при термодинамич. описании состоит в расчете парц. молярной площади $\bar{A}$ для I в монослое. Для жидко-конденсированной области можно принять, что при одинаковом π $\bar{A}$ одинакова в чистых и в смешанных монослоях. В присутствии избытка электролита устраняются также затруднения, связанные с большой толщиной диффузного ионного двойного слоя и с ионным обменом (поверхностным гидролизом). Термодинамически рассчитанные площади на молекулу в монослоях I + II совпадают с эксперим. и с рассчитанными для геометрич. модели. П. С.

42856. Ионизированные монослои. Пайенс (Ionized monolayers. Payens Th. A. J.), Philips Res. Repts, 1955, **10**, № 6, 425—481 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучены монослои (М) слабых электролитов с большой углеводородной цепью на поверхностях раздела воздух/вода и масло/вода. Ионизация таких М приводит к образованию электрич. двойного слоя на поверхности раздела. Из общих термодинамич. соображений определено влияние двойного слоя на поверхностное давление π. Показано, что для всех типов М при образовании растворимых и нерастворимых пленок, с электрич. двойным слоем связано увеличение π: $\Delta\pi = \int_0^{\psi_0} \sigma d\psi$, где σ — заряд на *см*² и ψ_0 — электрич. потенциал М. Для расчета влияния pH и ионной силы на π ионизированных М необходимо термодинамич. соотношения дополнить моделью двойного слоя. Для таких расчетов, а также для вывода ур-ния состояния неполностью ионизированного М, использована теория двойного слоя Гуи. Экспериментально изучены изотермы π для ряда поверхностноактивных слабых к-т на р-рах различного состава. Обнаружен новый солевой эффект, подтверждающий выведенную теорию: π большей частью растет при прибавлении солей. Изучена применимость теории Гуи для описания двойного слоя частично ионизированной стеарилфосфоновой к-ты на поверхности масло/вода. При конц-ии NaCl выше 0,1 наступают заметные отклонения от теории Гуи, они могут быть объяснены проникновением противоионов в М. Обнаружено понижение характеристич. константы диссоциации стеарилфосфоновой к-ты в М, объясняющееся частичной дегидратацией аниона при адсорбции на поверхности раздела. Замена части воды на петр. эфир приводит к уменьшению свободной энергии гидратации на $\approx 3\ kT$ в согласии с расчетом, проведенным с помощью модели сольватации по Борну. П. С.

42857. Сорбция паров воды активным углем. Дубинин М. М., Заверина Е. Д., Серпинский В. В. (The sorption of water vapour by active carbon. Dubinin M. M., Zaverina E. D., Serpinsky V. V.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1760—1766 (англ.)

Указано на несостоятельность концепции, объясняющей сорбцию паров воды активным углем, в области резкого подъема изотермы, капиллярной конденсацией в микропорах, и экспериментально обосновано представление об образовании в этой области мономолекулярного слоя благодаря водородным связям. Приведен и обсужден эксперим. материал (см. РЖХим, 1954, 30398; 1955, 7251), подтверждающий изложенную точку зрения. Рассмотрено ур-ние (РЖХим, 1955, 36994) изотермы адсорбции воды на углеродных адсорбентах. В. Л.

42858. Исследование пористой структуры активных углей комплексными методами. Дубинин М. М. (A study of the porous structure of active carbons using a variety of methods. Dubinin M. M.), Quart. Revs. London. Chem. Soc., 1955, **9**, № 2, 101—114 (англ.)

Рассмотрена и обоснована классификация пор активных углей (АУ). Самые крупные — макропоры (методы исследования: оптич. микроскоп, вдавливание ртути). их объемы v составляют 0,2—0,5 *см³/г*, наиболее вероятные значения радиуса $r = 5\cdot10^{-5}$—$2\cdot10^{-4}$ *см*; уд. поверхность $s = 0{,}6$—$1{,}3$ *м²/г*. Переходные поры (электронный микроскоп, вдавливание ртути; изотермы адсорбции — капиллярная конденсация паров) — $v = 0{,}02$—$0{,}1$ *см³/г*, $r = 4\cdot10^{-7}$—$2\cdot10^{-6}$ *см*, $s = 20$—50 *м²/г*. Самые мелкие поры — микропоры (изотермы адсорбции) — $v = 0{,}15$—$0{,}50$ *см³/г*, $r \leqslant 10$ A, $s = 400$—900 *м²/г*. Дифференциальная кривая распределения объема пор АУ по размерам в общем случае имеет 3 максимума, отвечающих соответственно макропорам, переходным порам и микропорам. Развиты колич. представления о предельных структурных типах АУ (Дубинин М. М., Заверина Е. Д., Ж. физ. химии, 1949, **23**, 993; 1129). См. также РЖХим, 1955, 16056, 28613. В. Л.

42859. Зависимость между сорбционной способностью и условиями активации углей из поливинилиденхлорида. Хигути, Уцуги, Исикава (ポリ鹽化ビニリデンより製造した活性炭の收着能と炭化及び賦活条作との關係 樋口泉, 宇津木弘, 石川隆郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 6, 634—637 (япон.)

Изучены условия получения активных углей (АУ) с большой уд. поверхностью из поливинилиденхлорида. По мнению авторов, механизм активации заключается в сжигании и удалении углерода, а специфич. строение АУ можно объяснить на основе гипотезы Райли (Riley H. L., Iley F., J. Chem. Soc., 1948, 1362). Л. Л.

42860. Равновесие жидкость — пар в микроскопических капиллярах. II. Неводные системы. Фольман, Шерешевский (Liquidvapor equilibrium in microscopic capillaries. II. Non-aqueous systems. Folman M., Sheresheísky J. L.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 7, 607—610 (англ.)

Измерено понижение упругости паров толуола (I) и изопропанола (II) над вогнутыми менисками жидких I и II в конич. капиллярах радиусом r 0,8—3,0 μ. В случае I $r_{\text{набл}} : r_{\text{выч}}$ равно 2,9—5,4, а в случае II 4,9—12,6, что свидетельствует о неприменимости ф-лы Кельвина для этих условий. Ранее (сообщение I, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3682) было показано, что для паров более полярной, чем II, воды отклонения от ф-лы Кельвина еще больше. Это явление объяснено влиянием твердой поверхности стенок капилляров на свойства сконденсированных в них жидкостей; чем более полярна жидкость, тем сильнее это влияние, распространяющееся на значительное расстояние от стенки. З. В.

42861. Адсорбция некоторых алкалоидов различными глинами. Эвсим, Барр (Adsorption of some alkaloids by different clays. Evcim Nur, Barr Martin), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 9, 570—573 (англ.)

При т-ре 24±1° сняты изотермы адсорбции стрихнина, атропина и хинина образцами шести различных

глин (аттапульгит, пермагель, галлоизит, дикит, каолинит и каолин марки N. F.). Найдено, что все три алкалоида адсорбируются одним и тем же образцом глины примерно в равной степени. Пермагель, аттапульгит и галлоизит адсорбируют алкалоиды лучше, чем каолин, дикит адсорбирует плохо. Адсорбция стрихнина аттапульгитом слегка уменьшается при уменьшении pH от 7,6 до 1,2. И. Г.

42862. **Физико-химическое исследование крахмала. III. Сорбция воды α- и β-амилозой. Адзуми, Накадзима, Сюто** (Physiko-chemical studies of starches. III. Water sorption by α-and β-amiloses. Azumi Hiroshi, Nakajima Takeshi, Shuto Minoru), 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoky Univ., 1953, ser. 1, **37**, № 1, 149—154 (англ.)

Изучена сорбция воды α-(I) и β-(II) амилозой весовым методом при 0—30°. В начальной стадии процесса скорость сорбции **I** больше, чем **II**, в дальнейшем это соотношение меняется на обратное. Полученные результаты служат подтверждением предложенных ранее (сообщение II Sci. Repts Tohoku Univ., 1952, sei. 1, **36**, 284) стереохимич. моделей **I** и **II**. В молекуле **I** атомы расположены по спирали, что обеспечивает высокую скорость сорбции в начале процесса за счет образования Н-связей с внешними ОН-группами. Молекула **II** имеет линейное расположение атомов, ограничивающее возможность образования Н-связей. Большее кол-во сорбированной H_2O у **II** по сравнению с **I** объясняется большей уд. поверхностью. Изобары сорбции имеют максимум между 20 и 30°, особенно отчетливый у **I**. Отсюда авторы заключают, что сорбция за счет Н-связей превалирует над ван-дер-ваальсовой адсорбцией. Эффективная сорбирующая поверхность у **II** в ∼2.раза больше, чем у **I**, однако теплота сорбции в первом монослое у **I** больше, чем у **II**. И. Т.

42863. **Применения газовой хроматографии. Кеплер** (Toepassing der gaschromatografie. Keppler J. G.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 51, 911—914 (голл.)

Краткий обзор. Библ. 27 назв. В. А.

42864. **Ацетилирование бумаги для хроматографии. Зейп** (Acetyleren van chromatographiepapier. Zijp J. W. H.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 30, 547—548 (голл.)

Описан простой метод исчерпывающего ацетилирования хроматографич. бумаги с сохранением ее волокнистой структуры. Н. Ф.

42865. **О зависимости между величиной R_f и химическим строением органических соединений при хроматографии на бумаге. Шауэр, Булирш** (Über die Beziehungen zwischen R_f-Wert und chemischer Konstitution organischer Verbindungen in der Papierchromatographie. Schauer H. K., Bulirsch R.), Z. Naturforsch., 1955, **10в**, № 12, 683—693 (нем.)

Авторы исходят из положения, что свободная энергия, а следовательно, и разность хим. потенциалов ($\Delta\mu$) при переносе в-ва из одной фазы (S) в другую (L) является функцией, аддитивной относительно μ отдельных атомов, функциональных групп и инкрементов видов связи. На этой основе дается новая интерпретация известного выражения Мартина (Martin A. J. P., Biochem. Soc. Symposia, 1949, № 3, 4) для членов гомологич. ряда А, В и т. д.: $R_M^{(B)} = \lg (e\Delta\mu_B)/RT + \lg (A_S/A_L)$, где $R_M = \lg [(1/R_f)-1]$; A_S/A_L — коэфф. распределения, характерный для данного сорта бумаги, $e = 2{,}718\ldots$ (ср. РЖХим, 1955, 51633). Для расчета значений R_f членов ряда с $(n-1)$ конституционными группами на основе n хроматографич. опытов предлагается матричная схема вычислений. Приводятся примеры таких расчетов и таблицы основных констант для различных атомных групп и видов связи. Дается анализ степени точности определений R_f указанным способом, влияния на нее искажающих факторов (изменение т-ры, конц-ии, негомогенность бумаги и т. п.) и зависимости R_f гидрофильных в-в от содержания воды в подвижной жидкой фазе, неограниченно смешивающейся с водой. На основе опытных значений R_f легко решается обратная задача — установление неизвестной структуры в-ва. В. А.

42866. **Эмпирическая формула ионообменного равновесия, основанная на законе действия масс. Ямабэ** (質量作用法則を基礎としたイオン交換平衡實驗式について. 山邊武郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 3, 188—191 (япон.)

На примерах обмена анионов SO_4^{2-} — Cl^- и OH^-—Cl^- на амберлитах IRA-400 и 410 и катионов Mg^{2+}—H^+ на катионите проверена приложимость ур-ния $\lg p_A = \lg K + n \lg p_B$, где p_A и p_B — равновесные отношения содержания ионов А и В в р-ре и в смоле, n и K — константы. При условии постоянства соотношения компонентов в реакционной смеси, ур-ние хорошо оправдывается в широких пределах значений p. Л. Л.

42867 К. **Хроматографические методы. Руководство для химических и пищевых техникумов. Шимек** (Chromatografické methody. Pomocná kniha pro prům. školy chem. a potravinářské. Šimek Jaroslav. Praha, SNTL, 1955, 77 [2] str., ill, 2,50 Kčs.) (чеш.)

42868 К. **Ионообмен и его применения. Доклады, прочитанные на конференции в Лондоне 5—7 апреля 1954, и дискуссия по ним** (Ion exchange and its aplications: papers read at the conference in the William Beveridge Hall, London University, 5th—7th april, 1954, with the discussions that followed. London, Soc. Chem. Ind., 1955, 173 p., ill., 50sh)(англ.)

42869 Д. **Диэлектрические и вискозиметрические измерения в тонких слоях смазочных материалов. Землер** (Dielektrische und viskosimetrische Messungen an dünnen Schmiermittelschichten. Semmler Jürgen. Diss. T.H.F.f. Math. u. Physik, Darmstadt, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. National bibliogr., 1955, **B**, № 21, 1541 (нем.)

42870 Д. **Экспериментальное и теоретическое исследование смешанных адсорбентов с аномальными γ-фазовыми диаграммами. Шольце** (Experimentalle und theoretısche Untersuchungen zur Mischadsorption an Systemen mit anomalen γ-Phasendiagiammen. Scholze Horst. Drss. Naturwiss. F., Wurzburg, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 17, 1230 (нем.)

См. также: Поверхн. натяжение 43673. Исслед. поверхностей 43693. Хроматография 43466—43468, 43530, 43543, 43558, 43569, 43578, 43584—43587, 43590, 43674—43677. Ионный обмен 43496, 43512, 43607

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

42871. **Определение молекулярного веса по светорассеянию. I, II. Кёрёши** (Revezetés a fényszórás mérése útján végzett molekulasúly meghatározás elméletébe. I, II. Körösy Ferenc), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 2, 51—56; № 3, 85—89 (венг.)

Обзор. Библ. 30 назв. В. А.

42872. **Пены: образование, устойчивость, разрушение. Дервишан** (Les mousses: formation, sta-

bilité, destruction. Dervichian D. G.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 15—22 (франц.)
Обзор. Библ. 23 назв. В. А.

42873. **Связь между скошенными кривыми диффузионного градиента и осевыми отношениями стержневидных частиц.** Полсон (Relationship between skew diffusion gradient curves and axial ratios of rod-shaped particles. Polson Alfred), Biochim. et biophys. acta, 1955, **18**, № 4, 567—569 (англ.)

Предложен метод оценки осевых отношений стержневидных молекул по асимметрии диффузионных диаграмм. Эта асимметрия, как известно, позволяет определить отношение коэфф. диффузии D_c, соответствующего исходной конц-ии р-ра c, и D_0, соответствующего бесконечному разбавлению. Выведена ф-ла $D_c/D_0 = 1+(l/d)\ (c/\delta)=1+(l/d)\,cV$, где V — парц. уд. объем, l/d — осевое отношение. Ф-ла проверена на литературных данных для нитроцеллюлозы. Значения l/d удовлетворительно согласуются с рассчитанными обычным путем по данным седиментации и диффузии. С. Ф.

42874. **Разрушение тиксотропных материалов.** Дальгрен (On the break-down of thixotropic materials. Dahlgren Sven-Eric), Chalmers tekn. högskol. handl., 1955, № 155, 185 (англ.)

Дан теоретич. анализ процесса разрушения тиксотропных структур на основе опытов Грина и Вельтмана (Green H., Industrial rheology and rheological structures. N. Y. 1949). Н. Ф.

42875. **Исследования явлений коагуляции и флокуляции (Некоторые итоги дискуссии в Фарадеевском обществе).** Дерягин Б. В., Вест. АН СССР, 1955, № 2, 66—70

42876. **Электроосмотическое течение в гомоионном каолините.** Баллу (Electroosmotic flow in homoionic kaolinite. Ballou Vernon E.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 5, 450—460 (англ.)

Измерена скорость электроосмоса и гидравлич. проницаемость каолинита (I). I с ионообменной емкостью 312 *мэкв* на 100 *г* насыщали соответствующими катионами и производили измерения при различном содержании воды в I. Средний диаметр пор, рассчитанный по ур-нию Пуазейля, составлял 1100—2800А. Кол-во протекающей при электроосмосе воды достигает 3 000 молекул H_2O на 1 ион в I; не обнаружено никакой связи между этим кол-вом и степенью гидратации ионов. Соотношение между скоростью электроосмоса и гидравлической проницаемостью удовлетворительно объясняется ур-нием Гельмгольца — Смолуховского. Электрокинетич. потенциал ξ для I, насыщенного H^+, Na^+, Li^+, Cs^+, Ca^+ и Th^{3+}, равен соответственно —5,2; —45; —28; —26; —12; +12 *мв*. ζ максимален, если кол-во противоиона в I равно ионообменной емкости. Ур-ние Шмида (Schmid G., Z. Elektrochem., 1950, 54, 424) неприменимо к изученным системам с малым диаметром пор. И. С.

42877. **Рассеяние света коллоидными частицами и определение их размеров.** Наик, Сохони (Scattering of light by colloidal particles and the determination of their sizes. Naik Y. G., Sohoni D. K.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 2, 55—64 (англ.)

Для определения размеров колл. частиц использованы два оптич. метода, основанные на теории рассеяния света сферич. частицами Ми. По одному методу экспериментально наблюдаемое распределение интенсивности света, рассеянного колл. частицей по разным направлениям, сравнивается с теоретич. распределением, ожидаемым для частиц различных размеров. Другой метод основан на сравнении диссимметрии рассеянного света с теоретич. дисимметрией, рассчитанной для таких же частиц. В опытах с золями Fe_2O_3 и As_2S_3 найдено, что оба метода дают хорошо согласующиеся результаты. В. А.

42878. **Тензиометрическое и колориметрическое изучение гомологического ряда четвертичных аммониевых солей. I. Образование монослоя и адсорбция; применение уравнения Гиббса. II. Взаимодействие между некоторыми окрашенными индикаторами и катионными детергентами. Определение критической концентрации мицеллообразования.** Цутрауэн (Étude tensiométrique et colorimétrique d'une série homoloque de sels d'ammonium quaternaires. I. Étalement et adsorption; application de l'équation de Gibbs. II. Interaction entre certains indicateurs colorés et les détergents cationiques. Détermination de la concentration critique micellaire. Zutrauen Hermann A.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 1, 54—61, 62—70 (франц.)

I. Изучены р-ры и поверхностные слои четвертичных аммониевых солей (I) с общей ф-лой $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3]X^-$, где $X = Cl^-$ или Br^- и $n = 12, 14, 16, 18$ ($C_{12} - C_{18}$). С помощью тензиометра со слюдяной пластинкой измерено поверхностное натяжение σ р-ров I, содержащих 0—4,0 M KCl, и рассчитаны по Гиббсу изотермы адсорбции и поверхностного давления π на поверхности р-ров. Для монослоев I, нанесенных из р-ров I в хлороформе на поверхность воды и водн. KCl, поверхностным манометром Гасталла (Guastalla, C. r. Acad. sci., 1939, **208**, 973) сняты эксперим. изотермы π. Ур-ние Гиббса полностью применимо к р-рам C_{12}. Для C_{14} наблюдается максимум π, связанный с частичным поверхностным гидролизом — заменой Cl^- или Br^- в монослое на OH. В 1 M KCl гидролиз C_{14} подавляется и теоретич. изотермы совпадают с экспериментальными. У C_{16} и C_{18} в отсутствие KCl происходит полный гидролиз. Кроме того они образуют в р-рах димерные молекулы — дублеты, адсорбирующиеся на поверхности р-ров лишь в присутствии избытка KCl. При увеличении конц-ии C_{16} и C_{18} в 1M KCl могут также возникать предмицеллярные агломераты, так как с ростом углеводородной цепи силы притяжения между молекулами увеличиваются, а избыток электролита уменьшает отталкивание полярных групп.

II. Исследовано изменение спектров поглощения и σ р-ров бромфенолового синего (II) и флюоресцеина (III) в присутствии I. Показано, что II соединяется с детергентами (Д) в комплексы, образующие смешанные мицеллы. Крит. конц-ия мицеллообразования $c_{кр.}$ для последних значительно ниже, чем для чистых мицелл Д, и не зависит от конц-ии KCl в р-ре. Изменение окраски II соответствует $c_{кр}$ смешанных мицелл. Лучшим методом определения $c_{кр}$ катионных Д с помощью II является титрование в присутствии органич. р-рителя, напр. хлороформа. III полимеризуется в присутствии I ниже $c_{кр}$, вероятно, образуя комплексы с I. При разбавлении р-ра I, содержащего III, в момент перехода от мицеллярного к молекулярному р-ру исчезает флуоресценция и цвет меняется из желтозеленого в оранжевый. И. С.

42879. **О связи между поверхностноактивными и диэлектрическими свойствами алкилсульфатов натрия.** Вемелль (Sur la corrélation entre les propriétés tensio-actives et diélectriques des alcoylsulfates de sodium. Wemelle Robert), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 1, 96—100 (франц.)

Измерено поверхностное давление π и электропроводность $\varkappa$ водн. р-ров алкилсульфатов Na (I) C_8, C_{10}, C_{12} и C_{14} при разных конц-иях c. Кривые (π, c) р-ров индивидуальных I имеют характерную для поверхностноактивных в-в S-образную форму. Зона быстрого роста π, начало которой соответствует $c_{кр}$, сужается и

смещается в сторону меньших c с ростом углеводородной цепи I. При больших c для всех I π стремится к предельному значению ~ 35 *дн/см*. $\varkappa$ Р-ров I не зависит от частоты в пределах 50 *гц*—3300 *Мгц*. Изменение $\varkappa$ с c аналогично изменению π. Для р-ров двойных смесей $C_{10}+C_{12}$ кривые (π, состав) проходят через 2 максимума при молярном соотношении $C_{10}:C_{12}=1:1$ и $9:1$ и через 2 минимума при $C_{10}:C_{12}=1:3$ и $3:1$. Для смесей $C_{12}+C_{14}$ π максимально при $C_{12}:C_{14}=1:1$ и минимально при $C_{12}:C_{14}=1:3$ и $3:1$. Максимуму π соответствует минимум $\varkappa$ и наоборот. Повидимому, мицеллы I не обладают постоянным электрич. моментом благодаря симметричной структуре, но окончательный вывод может быть сделан только на основании измерений в области частот < 50 *гц*.

И. С.

42880. **Исследование взаимодействия алифатических спиртов с ассоциированными коллоидами. II. Влияние деканола-1 на электропроводность растворов мыл жирных кислот. III. Влияние деканола-1 на электропроводность растворов алкилсульфатов натрия. Пассинен, Экваль** (Studies on the interaction of paraffin chain alcohols and association colloids. II. The effect of decanol-1 on the conductance of fatty acid soap solutions. III. The effect of decanol-I on the conductance of sodium alkyl sulphate solutions. Passinen Kaapo, Ekwall Per), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 9, 1438—1458 (англ.)

II. Изучено влияние деканола- 1 (I) на уд. электропроводность $\varkappa$ р-ров олеата Na (II) и лаурата Na (III). При добавлении к р-ру II небольших кол-в I последний полностью растворяется и $\varkappa$ несколько уменьшается. Дальнейшее прибавление I ведет к образованию новой фазы (НФ) (сообщение I, РЖХим, 1955, 25945) и $\varkappa$ резко падает. По уменьшению $\varkappa$ рассчитан состав НФ. В момент, когда наступает помутнение р-ра при конции $c_{II}=0{,}1$—$0{,}4$ *M*, НФ содержит 0,5 моля I/моль II, а при $c_{II}=0{,}02$ *M* — 1,2 моля I/моль II. Последующее увеличение кол-ва I в системе почти не изменяет $\varkappa$; содержание I в выпавшей фазе растет до 2—3 молей I/моль II при малых c_{II} и часть I выделяется в виде капель. $\varkappa$ р-ров III при $c>c_{кр}$ изменяется при добавлении I так же, как и у р-ров II.

III. Изменение $\varkappa$ р-ров миристилсульфата Na (IV) и лаурилсульфата Na (V) при прибавлении I аналогично соответствующим изменениям в р-рах II. В 0,18—0,3 *M* IV НФ в момент помутнения содержит 0,8 моля I/моль IV; в 0,07 *M* IV—1,2 моля I/моль IV; при избытке I выпадает до 2 молей I/моль II. Из р-ров V выпадает НФ, содержащая 0,8—1,0 моля I/моль V. Некоторое уменьшение $\varkappa$ р-ров ассоциированных коллоидов под влиянием небольших кол-в алифатич. спиртов связано с проникновением молекул спирта в мицеллу (М), вызывающим увеличение объема и плотности М, а также вязкости р-ра. Этот эффект частично компенсируется уменьшением числа противоионов, связанных с М. Быстрое падение $\varkappa$ при помутнении р-ра объясняется переходом значительной части коллоида из водн. р-ра в отделяющуюся фазу.

И. С.

42881. **Электростатическая свободная энергия ионов глобулярных белков в водных растворах солей. Танфорд** (The electrostatic free energy of globular protein ions in aqueous salt solution. Tanford Charles), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 8, 788—793 (англ.)

Выведены новые ф-лы для свободной энергии E указаных в заголовке систем, указывающие на значительное убывание E при проникании ионов солей внутрь белковых ионов (БИ). Если часть фиксированных зарядов БИ также находится внутри их, E убывает лишь при высокой ионной силе р-ров, но возрастает при малой ионной силе. Путем сравнения с опытными данными о влиянии зарядов на диссоциацию карбоксильных групп сывороточного альбумина показано, что выведенные ф-лы применимы к вытянутым БИ (ионам сывороточного альбумина в кислых р-рах), но не к нормальным слабо гидратированным БИ. Тесно связанные с последними молекулы гидратационной воды делают, по мнению автора, невозможным проникновение ионов солей внутрь БИ.

Н. Ф.

42882. **Теория действия ингибиторов пенообразования в водных растворах. Вильяр** (Teoría sobre la acción de los inhibidores de la formación de espumas en soluciones acuosas. Villar G. E.), Bol. Fac. ingr. y agrimensura Montevideo, 1955, **6**, № 8, 199—210, 211—217 (исп.)

42883. **Теория устойчивости эмульсий. Гринуолд** (Theory of emulsion stability. Greenwald Harold L.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1955, **66**, № 6, 26—32; J. Soc. cosmetic chemists, 1955, **6**, № 3, 164—177 (англ.)

Популярная статья.

Н. Ф.

42884. **Измерение концентрации газа в эмульсии газа в жидкости по поглощению γ-лучей. Ур** (Mesure de la concentration en gaz d'une émulsion gaz-liquide par absorption de rayons γ. Hours R.), Houille blanche, 1955, **10**, № 3, 636—645 (франц.; рез. англ.)

Предложен метод определения объемной конц-ии c газа в жидкости, содержащей большое число мелких газовых пузырьков. Поглощение γ-лучей в такой системе происходит только в жидкой фазе, так как поглощением в газообразной фазе можно пренебречь. Выведена ф-ла $c=(\mu D)^{-1}\ln(I_c/I_0)$ (I), где μ — коэфф. поглощения γ-лучей жидкостью, I_c и I_0 — активности γ-лучей, прошедших соответственно слой эмульсии и чистой жидкости толщиной D. При соблюдении известных условий таким путем можно измерить c с точностью 1%. Применимость ф-лы (I) исследована статистич. методами; рассмотрены возможные источники ошибок. Метод может быть распространен на суспензии.

С. Ф.

42885. **Максимум кривой распределения размеров частиц в полидисперсных аэрозолях. Керкер, Кокс, Шёнберг** (Maximum particle sizes in polydispersed aerosols. Kerker Milton, Cox A. Lucile, Shoenberg Melvin D.), Colloid Sci., 1955, **10**, № 5, 413—427 (англ.)

Изучено распределение размеров частиц в полидисперсных аэрозолях Hg и S, полученных с помощью генератора Синклера — Ла Мера при т-рах 190—230° (Hg) и 100—150° (S). Кривые распределения (КР) построены: 1) по падению интенсивности светорассеяния в оседающем в замкнутом объеме аэрозоле и 2) при помощи электронного микроскопа. Для более грубых аэрозолей (с максимумом КР при $r\approx0{,}6\ \mu$) полученные по обоим методам КР заметно отличаются друг от друга, но их максимумы совпадают. Для более высокодисперсных аэрозолей (с максимумом КР, построенной по методу 2, при $r\approx0{,}1\ \mu$) КР, полученная по методу 1, не имеет максимума и непрерывно поднимается с уменьшением размеров частиц. Расхождения обусловлены, по мнению авторов, конвекцией и коагуляцией аэрозолей. Из микрофотографий следует, что аэрозоль S состоит из жидких частиц.

И. Г.

42886 К. **Краткий курс коллоидной химии. Джергенсонс, Страуманис** Перевод с нем. (A short textbook of colloid chemistry. Jirgensons Bruno, Straumanis Martin-

E d w a r d. Transl. from the German, London, Pergamon Press, 1954, XVI+420 p., ill., 40 sh.) (англ.)

42887 К. **Упражнения по физической и коллоидной химии. В а л е н т а, К у т а ч е к** (Cvičení z fysikální a koloidní chemie. V a l e n t a M i l o s l a v, K u t a č e k M i l a n. Praha, SPN, 1954, 273 str., ill, 20,70 Kčs.) (чеш.)

42888 К. **Коллоидная химия кремнезема и силикатов. А й л е р** (The colloid chemistry of silica and silicates. I l e r R a l p h K r n g s l e y. Ithaca (N. Y.), Cornell Univ. Press; London, Oxford Univ. Press, 1955, xii, 324 p. 45 sh.) (англ.)

42889 К. **Радиоактивные аэрозоли. Е х** (Radioaktivnì aerosoly. J e c h Č e s t m ì r. Praha, ČSAV, 1955, 41 [3] str.+ill., 4,20 Kčs) (чеш.)

42890 Д. **Влияние размера капелек и других факторов на поглощение аэрозолей. В е л ь к е р** (Über den Einfluβ der Tröpfehengröβe und anderer Nebenbedingungen auf die Resorption von Aerosolen. W e l c k e r H a n s. Diss. Med. F., München, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B, №** 13, 939 (нем.)

См. также: Структурно-механич. свойства 43643—43645. Пены 43682

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

42891. **Уран — ядерное топливо. В а н ч** (Uraniul, combustibil nuclear. V a n c i G h.), Rev. minelor, 1955, **6**, № 10, 314—326 (рум.; рез. русс.)

Рассмотрены значение урана как энергетич. источника, распространение урана в природе, добыча урана и способы, применяемые для разработки урановых руд. В. Ш.

42892. **Получение урана.**— (우란의 제조), 과학과 기술, Квахак ка кисуль, 1955, № 4, 35—41 (кор.)

42893. **Метод экстракционного выделения плутония из продуктов облучения урана в ядерных реакторах. Г о л ь д ш м и д т, Р е н ь о, П р е в о** (Un procédé par solvant pour l'extraction du plutonium de l'uranium irradie dans les piles. G o l d s c h m i d t B e r t r a n d, R e g n a u t P i e r r e, P r é v o t I s a b e l l e), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 103—106 (франц.)

Метод основан на различии коэфф. распределения (КР) U, Pu и продуктов деления (ПД) между кислыми водн. р-рами соответствующих нитратов и трибутилфосфатом (I). В ряду U—Pu—ПД величины КР убывают. Урановые блоки растворяют при кипячении в 12 н. HNO_3, окисляя нитритсодержащие пары кислородом. После охлаждения р-р разбавляют до 1,65 *M* по U и 1,7 н. по $HNO_3 \cdot U+Pu$ экстрагируют противоточным методом с помощью 40%-ного р-ра **I**, не содержащего моно- и дибутилфосфорной к-ты, в предельном углеводороде с высокой т-рой кипения. ПД реэкстрагируют из органич. слоя промыванием 3—4 н. HNO_3. Малые кол-ва Pu в экстракте восстанавливают до Pu (3+) 0,3 н. N_2H_4 в 0,2 н. к-те. При конц-ии Pu> 2 *г/л* в качестве восстановителя применяют сульфамат Fe (2+). Восстановленный Pu переходит в водн. фазу вместе с небольшим кол-вом U (6+), которое экстрагируют свежим р-рителем. Водн. р-р Pu, еще содержащий ~0,5 *г/л* U, подщелачивают до pH 8—9 р-ром NaOH. Осадок диураната Na, сорбировавший Pu, удаляют центрифугированием, растворяют в HCl или HNO_3 и производят окончательную очистку Pu либо экстракцией **I** и другими р-рителями, либо методом оксалатного осаждения, либо сорбцией $Pu(NO_3)_6^{2-}$ смолами типа четвертичных аммониевых оснований. U реэкстрагируют водой, а последние следы его извлекают промыванием р-ром Na_2CO_3. Урансодержащий р-р дополнительно очищают экстракцией, а затем осаждают U щавелевой к-той. Выход U и Pu составляет соответственно 99 и >97%; степень дезактивации по β-γ-излучению имеет порядок 10^6—10^7. Метод применен для выделения и очистки Pu в промышленных масштабах. Н. П.

42894. **Амфотерные гидроокиси металлов как стабилизаторы H_2O_2. Б о р к о в с к и й** (Amfoteryczne wodorotlenki metali jako stabilizatory nadtlenku wodoru. B o r k o w s k i B.), Przem. chem., 1955, **11**, № 4, 184—186 (польск.; рез. русс., англ.)

При 80° 0,5 н. H_2O_2 количественно разлагается в течение 30 мин. За то же время и в тех же условиях р-р H_2O_2, содержащий стабилизаторы $WO_3 \cdot nH_2O$, H_6TeO_6, V_2O_5, $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$, As_2O_3, $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, WO_3, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $SnO_2 \cdot nH_2O$ (50 *мг*, в пересчете на безводн. окислы, в 600 *мл* 0,5 н. H_2O_2), разлагается на 85,7; 71,0; 50,0; 38,0; 20,4; 20,0; 10,8; 10,2; 3,4; 2,8% соответственно (за 100% принималось разложение 0,5 н. H_2O_2). Стабилизирующее действие амфотерных соединений, по мнению автора, обусловлено тем, что они связывают ионы OH^- р-рителя или образующиеся при частичном растворении стекла. В. С.

42895. **Физико-химические исследования в области арсената кальция. Ш о г а м С. М.** В сб.: Исследования по прикл. химии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 213—224

В развитие прежней работы (Белопольский А. П., Шогам С. М., Ж. физ. химии, 1949, **11**, 1267) изучались условия кристаллизации арсенатов Ca (распространенный ядохимикат) из р-ра арсената Na (**I**) и суспензии $Ca(OH)_2$ (**II**). Установлено, что при 20° образуется $CaNaAsO_4 \cdot 8H_2O$ (**III**), а при >20° $CaNaAsO_4 \cdot 4H_2O$ (**IV**). **III** метастабилен и при отношении $CaO : As_2O_5 > 2$ переходит в $4CaOAs_2O_5 \cdot 5H_2O$ (**V**). Р-ция между **I** и **II** при 20° протекает в 2 стадии: $Na_3AsO_4 + Ca(OH)_2 = CaNaAsO_4 + 2NaOH$; $2CaNaAsO_4 + 2Ca(OH)_2 = 4CaO \cdot As_2O_5 + 2NaOH + H_2O$. **IV** метастабилен даже при отношении $CaO : As_2O_5 = 2 : 1$ и переходит при повышенной т-ре, в зависимости от условий кристаллизации, в **V** или в твердые р-ры **II** в дигидрате трикальцийарсената (**VI**). При этих превращениях установлено образование промежуточной фазы: $CaNaAsO_4 \cdot 4H_2O \rightarrow 3CaOAs_2O_5 \cdot 10H_2O$ (**VII**) $\rightarrow 4CaOAs_2O_5 \cdot 5H_2O$. Превращение в тетракальцийарсенат протекает «через р-р» с некоторым индукционным периодом. Появление и рост кристаллов **V** происходит в первую очередь на углах и ребрах **VII**, который и является основой для зародышей новой фазы. Термографич. и рентгенографич. исследования показали, что **VII** при нагревании до 500°, кроме потери кристаллизационной воды (90—100°), не претерпевает никаких превращений. **V** при 200—215° теряет кристаллизационную воду, а при 350° переходит в твердый р-р. **VI** и твердые р-ры **II** в **VI** при нагревании до 500° не изменяют параметров решетки. Л. Х.

42896. **Гидролиз и устойчивость трихлорогермана. Сравнение с аналогичными соединениями углерода, кремния и олова. Э в е р е с т** (Hydrolysis and stability of trichlorogermane — comparison with similar compounds of carbon, silicon and. tin. E v e r e s t P. A.), Research, 1955, **8**, № 2, S61—S62 (англ.)

На основании литературных данных автор считает, что $GeHCl_3$, а также $CHCl_3$ и $SiHCl_3$ можно рассматривать как производные 2-валентных элементов. При диссоциации они образуют анионы типа MCl^-_3. $GeCl^-_3$ легко образуется в присутствии HCl; образование CCl^-_3 подтверждается обменом дейтерия между $CHCl_3$ и H_2O. Трихлоростаннан неизвестен, но получены хлоростанниты, содержащие ион $SnCl_3^-$. При гидролизе $GeHCl_3$, хлоростаннитов и $CHCl_3$ образуются соответственно GeO, SnO и CO. $SiHCl_3$ дает при гидролизе р-ром щелочи силикаты из-за неустойчивости SiO в твердой фазе. И. С.

42897. Строение и реакционная способность системы NO_2—N_2O_4. **Грей, Иоффе** (Structure and reactivity of the nitrogen dioxide-dinitrogen tetroxide system. Gray Peter, Yoffe A. D.), Quart. Revs. London Chem. Soc., 1955, **9**, № 4, 362—390 (англ.)

Обзор. Библ. 148 назв. В. Ш.

42898. О химических свойствах гексафторида селена. **Дагрон** (Sur les propriétés chimiques de l'hexafluorure de sélénium. Dagron Christian), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 4, 418—420 (франц.)

Исследованы некоторые хим. свойства SeF_6 (I), полученного действием F_2 на Se. I сублимируется при —110° и 3 *мм* рт. ст., мало растворим в воде; при действии электрич. разряда на смеси I с H_2 и I с H_2S образуются HF-газ и Se в первом случае и HF-газ, Se и S — во втором. При взаимодействии I с AsH_3 образуются HF-газ, Se, As, AsF_3 и SeF_4. Изучено взаимодействие I с металлами и неметаллами. С As р-ция начинается при 180°, с Sb при 100° и с Si при 250°. Щел. металлы взаимодействуют соответственно при 60°(K) и 500° (Li, Na). Sn, Hg, Pb и Bi при обычной т-ре покрываются тонким слоем фторида и селенида соответствующего металла; в виде опилок названные металлы энергично реагируют при 220° (Sn) и 150° (Bi, Pb). Mg несколько изменяется с поверхности при 700°; Fe в измельченном виде реагирует при т-ре ~100°; Cr при ~300°, Zn при ~400°, Cu при ~180°, Ag при ~270°, U при ~180°. Au не реагирует с I при т-рах <700°. Д. Т.

42899. Некоторые условия синтеза ферритов цинка. **Торопов Н. А., Борисенко А. И.**, Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 12, 1347—1348

Состав ферритов Zn, полученных обжигом смеси эквимолярных кол-в окислов Zn и Fe, в связи с улетучиванием ZnO, может заметно изменяться при термообработке. Уд. активность образцов $ZnO+Fe_2O_3$, меченных изотопом Zn^{65}, с повышением т-ры обжига сначала понижается, при 500° достигает минимума, а затем быстро возрастает в интервале 500—700°. Увеличение летучести с т-рой до 500° авторы связывают с разрушением анионной части решетки ZnO в результате удаления ионов Zn. Дальнейшее повышение т-ры приводит к образованию шпинели и связанному с этим уменьшению летучести. Уменьшение активности не наблюдается, если обжигу образцов, меченных Zn^{65}, предшествует их термич. обработка при 800° в течение 5 час. При этой т-ре практически заканчивается р-ция образования феррита Zn. Следовательно, для получения одинаковых по свойствам Zn-содержащих ферритных материалов нужно поддерживать тождественные условия не только при окончательных, но и при предварительных термообработках. Н. П.

42900. Неорганическая химия. Бороводороды. **Цутида, Ниимура** (無機化學・水素化硼素とその誘導體・槌田龍太郎，新村陽一），科學, Кагаку, Chemrstiy (Kyoto), 1955, **10**, № 9, 2—4 (япон.)

Обзор за 1954 год. Библ. 16 назв. В. Ш.

42901. Применение сведберговского метода коллоидного распыления для химического синтеза. **Каутский, Каутский** (Anwendung der Svedbergtchen Kolloidzerstäubungsmethode sur shemischen Synthese. Kautsky Hans, Kautsky Hans, jun.), Z. Naturforsch., 1954, **9b**, № 3, 235—236 (нем.)

При получении колл. р-ров по Сведбергу распылением с помощью электрич. искр высокого напряжения переменного тока между Cu-электродами и расположенными между ними кусочками распыляемого в-ва в охлажденной жидкости идут хим. р-ции между в-вом и р-рителем. Метод может быть использован для синтеза. При распылении Si в ацетоне из темнокоричневого колл. р-ра центрифугированием и упариванием р-ра получен гель состава $SiO_{1,6}C_{2,3}H_{4,2}$, структура которого включает, повидимому, мостики Si—O—Si. Гель растворяется в NaOH с выделением H_2 и выпадает при подкислении. После экстракции ацетоном получается в-во среднего состава $SiO_{2,0}C_{1,3}H_{3,3}$; вероятно, атомы C связаны в нем непосредственно с Si. При распылении Si в $SiCl_4$ образуется темнокоричневый золь. После удаления осадка Si и отгонки р-рителя остается темнокрасная смола, плавящаяся при 100°. При вакуумперегонке выделены хлориды Si с разными длинами цепей. Последняя фракция, отгоняемая при 200—215° и 0,1 *мм* рт. ст., состоит из Si_6Cl_{14}; выше 220° остаток диспропорционируется на низко- и высокополимерные хлориды кремния. И. С.

42902. Литийсодержащие производные силоксена. **Каутский, Фриц, Рихтер** (Lithiumhaltige Siloxenderivate. Kautsky Hans, Fritz Gerhard, Richter Hans), Z. Naturforsch., 1954, **9b**, № 3, 236—237 (нем.)

При р-ции силоксена с Li-алкилами или Li-арилами в эфирном р-ре по схеме $2\geqslant SiH+2LiR\rightarrow\geqslant\leqslant SiLi+\geqslant SiR+LiH+RH$ образуются алкил- или арил-Li-силоксены (I), представляющие собой поверхностные соединения типа I, $\boxed{Si_6O_3}\begin{matrix}H_{6}-(m+n)\\R_m\\Li_n\end{matrix}$ I, где m и n достигают 3. I окрашены в желтый, желто-коричневый или темнокрасный цвет; причем глубина окраски растет с ростом содержания Li. I весьма реакционноспособны, возгораются на воздухе, реагируют с HCl с разогреванием и частичным разложением. Под действием алкилгалогенидов (RX) I обменивают Li на R, причем глубина окраски уменьшается. И. С.

42903. К химии серы. XX. Пространственная химия сульфидов натрия и калия. **Фехер, Бертольд.** **XXI. О получении высших галогенсульфанов S_xCl_2 и S_xBr_2 в трубке с большим температурным градиентом.** **Фехер, Кремер, Ремпе.** **XXII. Реакция между сульфанами H_2S_n и хлорсульфанами S_mCl_2.** **Фехер, Лауэ, Кремер.** **XXIII. Получение высших бромсульфанов S_xBr_2.** **Фехер, Ремпе.** **XXV. Получение высших сульфидов типа Cl_3C — — S_x — CCl_3 с помощью сульфанов.** **Фехер, Бертольд** (Beiträge zur Chemie des Schwefels. XX. Die Raumchemie der Sulfide von Natrium und Kalium. Fehér F.. Berthold H. J. XXI. Zur Darstellung von höheren Halogensulfanen S_xCl_2 und S_xBr_2 im heiβ-kalten Rohr. Fehér F., Kraemer J., Rempe G. XXII. Die Reaktion zwischen Sulfanen H_2S_n und Chlorsulfanen S_mCl_2. Fehér F., Laue W. Kraemer J. XXIII. Zur Darstellung höherer Bromsulfane S_xBr_2. Fahér F., Rempe G. XXV. Darstellung höherer Sulfide vom Typ Cl_3C-S_x-CCl_3 mit Hilfe von Sulfanen. Fehér Franz, Berthold Hans Joachim). Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, **275**, № 4—5, 241—248; 1955, **279**, № 1—2, 18—27;

281, № 3—4, 151—168; Chem. Ber., 1955, **88**. № 11, 1634—1640 (нем.)

XX. Из измеренных пикнометрически значений плотности полисульфидов Na и K вычислены инкременты молярного объема серы в этих соединениях. Ниже приведены плотности при 20° и инкременты в *см*³ (в скобках): Na_2S 1,85 (29,2); Na_2S_2 2,05 (20,4); Na_2S_4 2,08 (17,7); Na_2S_5 2,08 (17,2); K_2S 1,80 (29,1); K_2S_2 1,97 (20,1); K_2S_3 2,10 (17,0); K_2S_4 2,04 (17,3); K_2S_5 2,13 (16,0); K_2S_6 2,02 (17,0). На основании полученных данных авторами сделан вывод о различии инкрементов серы в дисульфидах и в цепях полисульфидов (~ 15 *см*³ на *г-атом* S).

XXI. В улучшенной аппаратуре продолжены опыты (Fehér F., Baudler M., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1952, **267**, 293) по получению высших галогенсульфидов. На основании данных анализов, определений мол. веса и исследований спектров комб. расс. масел, полученных при взаимодействии S_2Cl_2 (или S_2Br_2) с H_2, сделан вывод, что эти масла содержат высшие хлор- и бромсульфаны S_xCl_2 и S_xBr_2 и растворенную в них S_8. А. Н.

XXII. Высшие сульфаны и хлорсульфаны получаются при р-ции между H_2S_n и S_mCl_2. При избытке H_2S_n в исходной смеси ($a > b$) образуются сульфаны: $aH_2S_n + bS_mCl_2 = (a - b)\ H_2S_x + 2b HCl$ (1), а при избытке S_mCl_2 ($b > a$)— хлорсульфаны: $b\ S_mCl_2 + aH_2S_n = (b - a)\ S_xCl_2 + 2a\ HCl$ (2). Продукты обеих р-ций содержат растворенную S_8. В смеси продуктов р-ции (1) могут содержаться лишь гомологи $H_2S_{k(n+m)+n}$, где $k = 0,\ 1,\ 2,\ 3\ldots$; по р-ции (2) образуются $S_{k(n+m)+m}Cl_2$. Получающиеся по р-ции (1) сульфаны представляют собой вязкие желтые сильно преломляющие свет жидкости со слабым запахом. В присутствии щелочей и поверхностноактивных в-в они разлагаются на H_2S и ромбич. серу. Растворимость в H_2S_2 и CCl_4 для низших гомологов велика, но падает с ростом цепи. Хлорсульфаны, образующиеся по (2),— желтые или оранжево-красные вязкие жидкости, легко распадающиеся на S_2Cl_2 и S. Перегонкой в вакууме (Fehér F., Baudler M., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1949, **258**, 132) из смеси хлорсульфанов выделены S_3Cl_2 и S_4Cl_2; спектры комб. расс. показывают, что они представляют собой индивидуальные в-ва. Для S_3Cl_2 $d^{20} = 1{,}725$; $n_D = 1{,}715$; вязкость при 20° 0,01773 *пуаз*; поверхностное натяжение при 20° $\sigma = 47{,}8$ *дн/см*; молярная рефракция $R = 29{,}46$ *см*³; парахор $P = 205{,}3$. Для S_4Cl_2 $d^{20} = 1{,}75$; $n_D = 1{,}762$; $\sigma = 52{,}5$ *дн/см*; $R = 38{,}10$ *см*³; $P = 254{,}6$.

XXIII. При пропускании H_2S через дибромсульфан образуется смесь бромсульфанов по р-ции: $a\ H_2S + b\ S_2Br_2 = (b - a)S_xBr_2 + 2a\ HBr$ (3). При времени пропускания H_2S 1,5—10 час. образующаяся смесь имеет состав $S_{3,05}Br_2 - S_{8,93}Br_2$. Кол-во растворенной серы доходит через 10 час. до 13 мол. %. Р-цию, аналогичную (3), можно провести также с жидкими сульфанами H_2S_n вместо H_2S. Масло H_2S_n прибавляют к S_2Br_2 при перемешивании током N_2 или H_2 и охлаждении льдом. Выделение индивидуальных бромсульфанов из смеси продуктов р-ции (3) не удается из-за разложения при перегонке. Индивидуальные бромсульфаны и их смеси могут быть получены из соответствующих хлорсульфанов пропусканием HBr в течение 8—9 час. по р-ции $S_mCl_2 + 2HBr = S_mBr_2 + 2HCl$. Смеси бромсульфанов — жидкости гранатово-красного до темнокоричневого цвета. С ростом содержания S от $S_{3,72}Br_2$ до $S_{11,8}Br_2$ вязкость растет от 0,0960 до 2,80 *пуаз*, d^{20} — от 2,449 до 2,262 и поверхностное натяжение от 44,9 до 68,3 *дн/см*. Высшие бромсульфаны неустойчивы и при комнатной т-ре за 3 недели распадаются на S_2Br_2 и S.

XXV. Описан синтез перхлордиметилдисульфида (**I**), перхлордиметилтрисульфида (**II**) и перхлордиметилтетрасульфида (**III**). **I** получают по р-ции $2Cl_3CSCl + 2Ag \rightarrow Cl_3CSSCCl_3 + 2AgCl$. 1100 *мл* перхлорметилмеркаптана перемешивают с 366 *г* Ag-порошка и нагревают 72 часа при 85—90°. Отгоняют непрореагировавший меркаптан с паром и очищают **I** рядом последовательных вакуум-перегонок. **I** — бесцветная жидкость, т. пл. —6°, $d_4^{20} = 1{,}7760$, $n^{20}D = 1{,}5926$, молрефракция $R_D = 57{,}38$. Для получения **II** по р-ции $2Cl_3CSCl + H_2S \rightarrow Cl_3CSSSCCl_3 + 2HCl$ в 1,5 *л* Cl_3CSCl при 80—85° в течение 30 час. пропускают сухой H_2S, затем отгоняют избыток меркаптана и очищают **II** вакуум-перегонкой и сублимацией. Бесцветные кристаллы **II** растворимы в большинстве органич. р-рителей, хуже — в метаноле и этаноле. Т. пл. **II** 57,4°, $d_4^{20} = 2{,}004$. Для жидкого **II** при 61,1° $d_4^{61,1} = 1{,}726$, $n^{61,1}D = 1{,}6039$, $R_D = 66{,}34$. Для получения **III** по р-ции $2Cl_3CSCl + H_2S_2 \rightarrow Cl_3CSSSSCCl_3 + 2HCl$ нагревают 932 *г* Cl_3CSCl и 71 *г* H_2S_2 при 85° 20 час. Выделяют **III** из реакционной смеси отгонкой и сублимацией в вакууме. Блестящие бесцветные кристаллы **III**, т. пл. 37°, растворяются в органич. р-рителях, хуже — в метаноле и этаноле. **III** легко переохлаждается. Для твердого **III** $d_4^{20} = 1{,}9820$. Для жидкого **III** $d_4^{20} = 1{,}7957$. $n^{10}D = 1{,}6582$, $R_D = 74{,}88$, Атомная рефракция S в **I** равна 8,37, в **II** и **III** 8,56. Приведены частоты спектров комб. расс. **I**, **II** и **III**. Сообщение XIX см. РЖХим, 1956, 624. И. С.

42904. Неорганическая химия. Соединения серы. Цутида, Ниимура (無機化學硫黄の化合物○ 田龍太郎, 新村陽一), 科學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 1, 8—11 (япон.) Обзор за 1953 год. Библ. 34 назв. В. Ш.

42905. Изучение перекисных соединений молибдена. Шово, Суше, Тридо (Étude des composés permolybdiques. Chauveau Françoise, Souchay Pierre, Tridot Gabriel), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1519—1524 (франц.)

Спектрофотометрическим методом изучены соединения, образуемые Mo(6+) в кислых р-рах в присутствии H_2O_2. В 0,01 *M* р-рах молибденовой к-ты (**I**) в присутствии различных кол-в H_2O_2 образуется соединение, содержащее 2 атома активного O на 1 атом Mo, и, по мнению авторов, представляющее собой $H_2[Mo_2O_7(O_4)]$ (**II**). Соединения с меньшим содержанием активного O не образуются. **II** образуется и в сильнокислой среде ($HClO_4$). Присутствие катиона надмолибденовой к-ты ни в одном случае не обнаружено. В отсутствие H_2O_2 **I** образует катион $HMo_2O_6^+$. По мнению авторов, «мононадмолибденовая к-та» является продуктом взаимодействия этого катиона с анионом **II** и представляет собой $[Mo_2O_7(O_4)]H(HMo_2O_6) \cdot 3H_2O$ (**III**). **III** ведет себя в р-ре как смесь эквимолярных кол-в **I**+**II** и содержит 1 атом активного O на 1 атом Mo. В 0,01 *M* р-рах **I** в H_2SO_4 с конц-ией $<6M$, содержащих 0,04 *M* H_2O_2 образуется **II**. Однако, при более высоких конц-иях H_2SO_4, спектр поглощения р-ров изменяется и на месте максимума, характерного для **II**, появляется минимум и новый максимум в более длинноволновой области. Образование нового катиона заканчивается при конц-ии $H_2SO_4 > 11$ *M*. По предположению авторов, этот катион, содержащий 1 атом активного O на 1 атом Mo, имеет ф-лу $[HMo_2O_4(O_2)HSO_4]^{4+}$. Н. П.

42906. Хлориты, их получение, применение и свойства. Чернышев А. С., Штуцер В. В.,

Семенова Н. Г., Успехи химии, 1956, **25**, № 1, 91—104

Обзор. Библ. 308 назв. В. Ш.

42907. **Неорганическая химия. Соединения трансурановых элементов. Цутида, Ямада** (無機化學．トランスウラン元素の化合物．槌田龍太郎，山田祥一郎），科學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 2, 1—5 (япон.) Обзор за 1953 год. Библ. 16 назв. В. Ш.

42908. **Комплексные соединения двухвалентного серебра с α,α′-дипиридилом как окислители. Барбьери, Лабьянка** (I composti complessi Dell'argento bivalente con l'α-α_1-dipiridile come ossidanti. Barbieri Giuseppe Antonio, Lablanca Tilde), Atti Accad. naz. Linncei Rend. Cl. sci. fis., mat e natur., 1954, **16**, № 1, 88—91 (итал.)

Комплексы $Ag(2+)$ с α, α′-дипиридилом, $[Ag(C_{10}H_8N_2)_2](NO_3)_2$ и $[Ag(C_{10}H_8N_2)_2](HSO_4)_2$ образуют интенсивно окрашенные красно-коричневые р-ры, обесцвечивающиеся на холоду при действии $H_2C_2O_4$, HNO_2 или V^{4+}. Окисление $H_2C_2O_4$, HNO_2 и V^{4+} протекает количественно, аналогично р-ции с $KMnO_4$. Гидразин также окисляется, но р-ция не проходит количественно. Л. Я.

42909. **Комплексы металлов с полиэлектролитами. III. Энтропия и энтальпия комплексообразования системы полиакриловая кислота — медь. Лобл, Латтингер, Грегор. IV. Комплексы полиакриловой кислоты с магнием, кальцием, марганцем, кобальтом и цинком. Грегор, Латтингер, Лобл** (Metal-polyelectrolyte complexes. III. Entropy and enthalpy of complexation for polyacrylic acid — copper systems. Loebl Ernst M., Luttinger Lionel B., Gregor Harry P. IV. Complesex of polyacrylic acid with magnesium, calcium, manganese, cobalt and zinc. Gregor Harry P., Luttinger Lionel B., Loebl Ernst M.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 6, 559—560; № 9, 990—991 (англ.)

III. Вычислены значения ΔH, ΔF и ΔS р-ций полиакриловой к-ты [линейного полимера (I) и полимера с поперечными связями (II) с Cu^{2+} из температурной зависимости констант равновесия р-ций: $2RCOOH + Cu^{2+} \rightarrow (RCOO)_2Cu + 2H^+$ (1); $2RCOO^- + Cu^{2+} \rightarrow (RCOO)_2Cu$ (2) и $RCOOH \rightarrow RCOO^- + H^+$ (3). Найдены значения ΔH (*ккал/моль*), ΔF (*ккал/моль*) и ΔS (энтр. ед.) соответственно (значения для II в скобках): р-ция (1) 3,7 (0,8); 4,8 (4,6); —3,9 (—13); р-ция (2) 0,5 (0,4); —8,0 (—9,5); 28 (33); р-ция (3) 1,6 (0,2); 6,4 (7,1); —16 (—23). Разница между теплотой гидратации иона $RCOO^-$ и иона Cu^{2+} и теплотой образования связи карбоксила с металлом не зависит от структуры и природы цепи. Устойчивость комплекса определяется энтропийным членом. Уменьшение энтропии при р-ции (1) для I меньше, чем для II, что авторы объясняют большей гибкостью цепи I. И. Т.

VI. Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} и Zn^{2+} образуют с полиакриловой к-той комплексные соединения, аналогичные описанным ранее (РЖХим, 1955, 42794) комплексам с Cu^{2+}. Вероятное значение максим. координационного числа в комплексах равно 2. Вычисленные значения констант образования комплексов Mg, Ca, Mn, Co и Zn равны соответственно $6\cdot10^1$; $1\cdot10^2$; $2,3\cdot10^3$; $4\cdot10^2$; $2,1\ 10^3$. Часть II см. РЖХим, 1955, 54886. Н. П.

42910. **Реакция между цинком и салицилальдоксимом. Саймонсен, Кристофер** (Reaction between zinc and salicylaldoxime. Simonsen S. H., Christopher Philip), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 4, 681—683 (англ.)

Состав осадка, выпадающего при р-ции $Zn(NO_3)_2$ с салицилальдоксимом (I), изменяется в зависимости от pH р-ра. При pH 6,8 образуется комплекс с отношением $Zn : I = 1 : 2$, при pH 8,5 — с отношением 1 : 1, при промежуточных значениях pH выпадает смесь обоих комплексов. При нагревании р-ра до 90—100° образуется только комплекс 1 : 1, независимо от pH р-ра. А. Н.

42911. **О строении двойных галогенидов мышьяка с аминами. Попов П. П.**, Тр. Томского ун-та, 1954, **126**, 136—150

Известные двойные галогениды металлов или аминов и As, Sb и Bi классифицированы по составу. Для неорганич. двойных галогенидов отношение М : Э чаще всего равно 3, 2 или 1,5, а для органич. равно 1 (М—эквивалент металла или катион амина, Э—As, Sb или Bi); только для Bi наиболее характерно М : Э=3. Если в комплексах с арсинами As является донором, то в комплексных галогенидах As, а также Sb и Bi являются акцепторами; даны предполагаемые структурные ф-лы комплексных анионов, содержащих галогенные мостики. Введением р-ров γ, γ′-дипиридила (Dipy) в галогеноводородных к-тах в р-ры окислов или галогенидов металлов в тех же к-тах выделены комплексы: $Dipy\cdot2HCl\cdot AsCl_3$ (I); $Dipy\cdot2HBr\cdot AsBr_3$ (II); $Dipy\cdot2HBr\cdot2AsBr$ (III); $Dipy\cdot2HCl\cdot SbCl_3$(IV); $Dipy\cdot2HBr\cdot SbBr_3$(V); $Dipy\cdot2HCl\cdot BiCl_3$(VI); $Dipy\cdot2HBr\cdot BiBr_3$(VII); $(Dipy\cdot2HBr)_2\cdot BiBr_3$ (VIII) и $Dipy\cdot2HJ\cdot2BiJ_3$ (IX). Т. пл. I 214—225°, II 204—206°, III 216—218°, IV и V не плавятся до 350°, VI, VII и VIII—до 250°. I, IV, VI, VII и VIII нерастворимы в спирте и эфире, I, VII и VIII—в $CHCl_3$ и C_6H_6, IV—в C_6H_6. В воде растворимы I и II (с разложением), нерастворимы IV, V, VI, VII и VIII; III быстро разлагается водой. I, VII и VIII растворимы в C_5H_5N и неорганич. к-тах. I—светложелтые иглы, II — светложелтые листочки или светлооранжевые призматич. иглы, III — светлооранжевые призмы, IV — моноклинные оранжево-желтые таблички, V — оранжевые микрокристаллы или красные или малиновые пластинки (скошенные параллелепипеды), VI — белые ромбич. пластинки, VII—желтые иглы или ромбы, VIII — оранжевые ромбы, IX — кроваво-красные микрокристаллы. И. Р.

42912. **Комплексные соединения пятихлористого фосфора с хлоридами некоторых металлов. II. Системы пятихлористый фосфор — хлористый алюминий (хлорное железо) — нитробензол. Фиалков Я. А., Бурьянов Я. Б.**, Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2391—2399

Удельная электропроводность (χ) р-ров $AlCl_3$ (I) или $FeCl_3$ (II) в $C_6H_5NO_2$ (III) при постоянном молярном отношении I : III (или II : III) с увеличением конц-ии PCl_5 (IV) сначала возрастает, но достигает предельного значения при отношении IV : I (или IV : II), равном 1 : 1. На кривых зависимости χ от мол.% PCl_5 в системах I—III—IV (или II—III—IV) с постоянной суммарной конц-ией I+IV (или II+IV) появляются четкие максимумы при отношении 1 : 1. Криоскопич. измерения также указывают на образование комплексов типа 1 : 1 и дают возможность выразить их состав ф-лами $PCl_5\cdot AlCl_3$ (V) и $PCl_5\cdot FeCl_3$ (VI). Низкие значения мол. весов V и VI в III (соответственно 207,5 и 180,7) по сравнению с найденным для VI в C_6H_6 (370,8) авторы объясняют диссоциацией V и VI на 2 иона. Этот вывод подтверждается сравнительно высоким значением χ V и VI (порядка 10^{-3} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$), а также результатами измерений молекулярной электропроводности р-ров VI в III, которая уже при разбавлении $v=113$ *л* достигает значения 81 *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$, свойственного бинарным электролитам. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 23517. Н. П.

42913. **О комплексах ванадия низших степеней окисления. Херцог** (Über Komplexe niederer Wertigkeitsstufen des Vanadins. Herzog S.), Chem. Technik, 1954, **6**, № 6, 338 (нем.)

При восстановлении Mg-порошком комплекса [V Dipy$_3$]J$_2$, где Dipy — α,α'-дипиридил, в нейтр. водно-спирт. р-ре выпадают фиолетовые кристаллы, состав которых после перекристаллизации из пиридина соответствует ф-ле [VDipy$_3$]. Магнитные моменты [VDipy$_3$] и [VDipy$_3$]J$_2$ равны соответственно 1,7±0,2 и 3,8 μ_B. Автор считает, что [VDipy$_3$] представляет собой ковалентный комплекс, в котором формальная степень окисления V равна нулю. Р-ция образования комплекса протекает по ур-нию: [VDipy$_3$]J$_2$+Mg→[VDipy$_3$]+ +MgJ$_2$. А. Н.

42914. **Обмен хромом между ионами Cr^{2+} и Cr^{3+}.** Стратен, Атен (The exchange of chromium between chromium (II) and chromium (III) ions. Straaten H. van der, Aten A. H. W.), J, Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 2, 89—94 (англ.)

Обмен Cr между CrCl$_2$ и CrCl$_3$ исследовался путем смешения р-ра CrCl$_3$, содержавшего радиоактивный Cr, с р-ром CrCl$_2$. Установлено, что обмен протекает быстро, но что активность CrCl$_2$ после обмена больше активности исходного CrCl$_3$. Авторы объясняют это присутствием в р-ре двух видов Cr^{3+}: ионов $CrCl_2(H_2O)_4^+$ и $Cr(H_2O)_6^{3+}$, причем один из этих ионов обменивается с Cr^{2+} быстро, другой — медленно. Какой именно ион обменивается быстро, а какой медленно — не установлено. А. Н.

42915. **Свойства некоторых комплексов никеля в растворе.** Кларк, Оделл (The properties of some nickel complexes in solution. Clark H. C., Odell A. L.), Chemistry and Industry, 1954, № 49, 1510—1511 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 35044, 39319

42916. **Комплексные ионы хрома. IV. Комплекс трехвалентного хрома с этилендиаминтетрауксусной кислотой.** Хэмм. **V. Реакции малонат-иона с трехвалентным хромом.** Хэмм, Перкинс (Complex ions of chromium. IV. The ethylenediaminetetraacetic acid complex with chromium (III). Hamm Randall E. V. Reactions of malonate ion with chromium (III). Hamm Randal E., Perkins Ralph H.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 22, 5670—5672; 1955, **77**, № 8, 2083—2085 (англ.)

IV. Из результатов спектрофотометрич. титрования р-ра H[CrYH$_2$O], где Y — анион этилендиаминтетрауксусной к-ты $C_{10}H_{12}N_2O_8^{4-}$, щелочью вычислены константы ионизации (для ионной силы 0,5) $CrYH_2O \rightleftarrows H^+ + CrYH_2O^-$; $K_1 = 8\cdot10^{-4}$, и $CrYH_2O \rightleftarrows H^+ + CrYOH^{2-}$; $K_2 = 3\cdot10^{-8}$. Ион $CrYH_2O^-$ окрашен в фиолетовый, ион $CrYOH^{2-}$ — в синий цвет. Смеси р-ров $Cr(NO_3)_3$ с Na_2H_2Y первоначально имеют бледнозеленый цвет, сходный с наблюденным в смесях $Cr(H_2O)_6^{3+}$ и $C_2O_4^{2-}$ (Часть III, РЖХим, 1956, 39302). Образование $CrYH_2O^-$ проходит через ряд медленных стадий. Спектрофотометрич. изучение кинетики первой медленной стадии при разных pH показало, что $Cr(H_2O)_6^{3+}$ и H_2Y^{2-} бысто образуют промежуточное соединение X, находящееся в равновесии $X \rightleftarrows X' + H^+$ (константа равновесия при 31° равна $1,2\cdot10^{-5}$). X' медленно превращается в первое соединение, содержащее замкнутый цикл, по р-ции 1-го порядка. Из измерений константы скорости этой р-ции между 25,2° и 42,5° следует, что ΔH и ΔS р-ции равны 21,3±0,6 *ккал/моль* и —8,7± ±2, 2 энтр, ед.

V. Дималонатодиаквохромиат калия $K[Cr(C_3H_2O_4)_2\cdot(H_2O)_2]$ получен в двух изомерных формах обработкой $Cr(OH)_3$ смесью малоновой к-ты и KOH при 80°; при медленном испарении р-ра выкристаллизовывалась менее растворимая красновато-фиолетовая *транс*-форма, при высаливании р-ра спиртом — фиолетовая *цис*-форма. В р-ре устойчива *цис*-форма. Методом непрерывных изменений показано, существование комплексов с отношениями Mal : Cr = 1,2 и 3 (Mal^{2-} — малонат-ион). Кинетика р-ций $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ с Mal^{2-} (р-ция 1) и $[Cr(Mal)(H_2O)_4]^+$ с Mal^{2-} (р-ция 2) изучена полярографически; скорости их пропорциональны конц-ии хрома, обратно пропорциональны конц-ии H^+ и не зависят от конц-ии Mal^{2-}. Принято, что в р-ции (1) хром быстро реагирует с Mal^{2-}, образуя слабосвязанный комплекс, испытывающий кислотную ионизацию; возникающее гидроксосоединение медленно образует внутрикомплексный малонат. Р-ция (2) протекает по сходному механизму. В отличие от образования оксалатохромиатов скорости обоих р-ций возрастают с ионной силой р-ра. Кинетика р-ций $[Cr(Ch)_2(H_2O)_2]^- + Ch^{2-} \rightarrow [Cr(Ch)_3]^{3-}$, где $Ch^{2-} = C_2O_4^{2-}$ (р-ция 3) или Mal^{2-} (р-ция 4) изучены спектрофотометрически; скорости р-ций пропорциональны конц-ии исходного комплекса и не зависят от конц-ии Ch^{2-}; в пределах pH 4,0—9,3 для $C_2O_4^{2-}$ и 5,5—8,0 для Mal^{2-} скорости р-ции не зависят от pH. Из измерений при 10—40° вычислены значения ΔH и ΔS активации для р-ций (1), (2), (3) и (4); они равны соответственно: ΔH = 22,4; 23,1; 22,6 и 26,0 *ккал/моль*; ΔS = 3,3; 4,4; 4,2; и —5,1 энтр. ед. Величины ΔH и ΔS для р-ций (1) и (2) практически совпадают с найденными ранее для оксалатов; это указывает на сходство механизмов р-ций. По мнению авторов, близость ΔH к энтальпии активации для обмена H_2O (24∓2 *ккал/моль*; Plane R. A., Taube H., J. Phys. Chem., 1952, **56**, 33) указывает на то, что медленной стадией замыкания циклов является отрыв молекулы воды от $Cr(H_2O) - O - C_2O_2 - O^-$ и $Cr(H_2O) - O - C_3H_2O_2 - O^-$. Существенное различие кинетики присоединения третьего цикла $C_2O_4^{2-}$ или Mal^{2-} объяснено пространственными затруднениями. И. Р.

42917. **О комплексных цианидах вольфрама $K_4[W(CN)_8]\cdot2H_2O$ и $K_3[W(CN)_8]\cdot H_2O$.** Бодсгор, Тредуэлл (Zur Kenntnis der komplexen Wolframcyanide $K_4[W(CN)_8]\cdot2H_2O$ und $K_3[W(CN)_8]\cdot H_2O$. Baadsgaard Halfdan, Treadwell W. D.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № **7**, 1669—1679 (нем.)

При потенциометрич. титровании разб. р-ров $H_4[W(CN)_8]\cdot xH_2O$ (I) и $H_3[W(CN)_8]\cdot xH_2O$ (II) р-ром KOH комплексы ведут себя как сильные к-ты; признаки ступенчатой диссоциации отсутствуют. Для **I** $K_4 > 10^{-2}$; K_3 для **II** еще выше. Р-циями изотопного обмена **I** и **II** с анионами, содержащими W^{185}, показано, что электронный обмен между $[W(CN)_8]^{4-}$ и $[W(CN)_8]^{3-}$ при pH 2—12 и комнатной т-ре заканчивается не более, чем за 2 мин.; обмен CN-групп комплексов с $KC^{14}N$ практически незаметен при 24—26° и длительности опытов до 9 дней. Окислительно-восстановительный потенциал эквимолярных р-ров **I** и **II** падает с уменьшением конц-ий р-ров соответственно влиянию ионной силы μ на коэфф. активности; экстраполяция результатов измерения к $\mu = 0$ дает величину $E_H^0 = 0,457$ *в* при 25°. При 21,2° молярная магнитная восприимчивость $K_4[W(CN)_8]\cdot2H_2O$ (**III**) $\chi_M = -209\cdot10^{-6}$; для $K_3[W(CN)_8]\cdot H_2O$ (**IV**) $\chi_M = 1,097\cdot10^{-3}$, что приблизительно соответствует наличию одного неспаренного электрона; результаты соответствуют ожидаемым для гибридизации d^4sp^3-электронов в **III** и **IV**. Порошкограммы показывают изоморфизм **III** и $K_4[Mo(CN)_8]\cdot2H_2O$; **IV** резко отличается от них. Радиус иона $[W(CN)_8]^{4-}$ по аналогии с $[Mo(CN)_8]^{4-}$ принят равным 3,37А. И. Р.

42918. О цианокомплексах рения и о получении комплекса Re (1+) в растворе. Мейер, Тредуэлл (Über Cyankomplexe des Rheniums und Darstellung von reinem Rhenium (I)-Komplex in Lösung. Meier J., Treadwell W. D.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 7, 1679—1689 (нем.)

Потенциометрическим титрованием установлено, что ReO_2^-, образующийся при растворении Re_2Cl_6 в разб. KOH, непосредственно окисляется феррицианидом (I) до перрената. Потенциометрич. и кондуктометрич. титрованием р-ра Re_2Cl_6 цианидом и спектрофотометрич. исследованием р-ров установлено диспропорционирование Re (3+), сопровождающееся протекающим во времени образованием двуядерного комплекса $[Re^{(2+)}(CN)_4 \cdot Re^{(4+)}(CN_4)]^{2-}$ (II), возможно содержащего также ионы Cl^- и OH^-; при титровании II р-ром $AgNO_3$ наблюдаются 2 скачка, каждый из которых соответствует связыванию 4 ионов CN^-. Окисление 0,05 *M* II в 2*M* KCN действием р-ра I протекает в 2 ступени: сначала образуется $[Re^{(3+)}(CN)_4 \cdot Re^{(4+)}(CN)_4]^-$ и затем $[Re^{(4+)}(CN)_4 \cdot Re^{(5+)}(CN)_4]^+$; 0,5 *M* II в 0,01 *M* KOH количественно окисляется действием I до $Re^{(5+)}$, так как отсутствует стабилизация Re(4+) комплексообразованием. 0,001 *M* Re_2Cl_6 в 2*M* NaCN количественно восстанавливается амальгамой Na до желтого цианокомплекса Re (1+), окисляющегося действием I до комплекса Re (5+) с промежуточным образованием комплексов Re (2+) и Re (3+). Нормальные потенциалы $E^0_н$ для комплексов Re (1+) / Re (2+), Re (2+) / Re (3+) и Re (3+) / Re (5+) соответственно равны —690, —445 и 145 *мв*. И. Р.

42919. О новых металлатах, содержащих кислород и фтор в качестве аддендов. Часть I. Шольдер. Часть II. Клемм (Über neue Metallate mit Sauerstoff und Fluor als Liganden. I. Teil. Scholder R. II. Teil. Klemm W.), Angew. Chemie, 1954, **66**, № 16, 461—474 (нем.)

I. Соединения Cr (4+). Кипячением $Cr_2O_3 \cdot aq$ с р-ром $Ba(OH)_2$ получен $Ba_3[Cr(OH)_6] \cdot H_2O$ (I), окисляющийся содержащейся в нем водой при нагревании в N_2 выше 600°. Чистый Ba_2CrO_4 (II) получен прокаливанием смеси I и $Ba(OH)_2$ в токе N_2 при 1000°. II медленно разлагается водой, растворяется в разб. HCl на холоду с диспропорционированием: $3Cr(4+) \rightarrow 2Cr(3+) + Cr(6+)$. Дебаеграммы II и Ba_2TiO_4 идентичны. Прокаливанием смеси II с $Ba(OH)_2$ (Ba : Cr $\geqslant$ 3) и выщелачиванием избытка $Ba(OH)_2$ метанолом получен Ba_3CrO_5 (III). Эфф. магнитный момент III $\mu = 2,82\ \mu_B$, т. е. равен ожидаемому для Cr (4+). Sr_2CrO_4 (IV) получен нагреванием смеси $SrCrO_4 + Cr_2O_3 + 5Sr(OH)_2$ при 800° и выщелачиванием избытка $Sr(OH)_2$ метанолом. Микрокристаллич. порошок IV сходен по хим. свойствам с II. Соединения Cr (5+). $Ba_3(CrO_4)_2$ (V) получен окислением I воздухом при 1200° или нагреванием смесей $BaCrO_4$ и $Ba(OH)_2$ или $BaCO_3$ в N_2 при 600—1000°. V разлагается водой и растворяется в к-тах с диспропорционированием на соединения Cr(3+) и Cr (6+). Величина μ соответствует теоретич. для Cr (5+). Дебаеграммы V и $Ba_3(PO_4)_2$ сходны, но параметр решетки V несколько больше. Сходным методом из $SrCrO_4$ и $SrCO_3$ (или $Sr(OH)_2$) получен $Sr_3(CrO_4)_2$ (VI). Прокаливанием смесей хроматов и гидроокисей в токе влажного N_2 получены $Ba_5(CrO_4)_3(OH)$ (VII), устойчивый в сухом N_2 ниже 600° и в влажном N_2 — до 1000°, и $Sr_5(CrO_4)_3(OH)$, превращающийся в токе сухого N_2 выше 800° в VI. Нагреванием смеси теоретич. кол-в Li_2CrO_4 и Li_2O или Li_2CO_3 в токе N_2 при 700—800° получен Li_3CrO_4, сходный по дебаеграмме с Li_3VO_4 и Li_3MnO_4. При медленном нагревании от 330 до 500° в токе N_2 протекает р-ция $Na_2CrO_4 + NaN_3 \rightarrow Na_3CrO_4 + 1,5\ N_2$; дебаеграммы продукта и Na_3MnO_4 идентичны. Соединения Mn(5+). При 500—830° протекает р-ция $3K_2MnO_4 = 2K_3MnO_4 + MnO_{1,8} + 1,1O_2$. Чистый K_3MnO_4 (VIII) получается сплавлением $KMnO_4$ или K_2MnO_4 (IX) с KOH, чистый Na_3MnO_4 — окислением смеси MnO_2 и NaOH, Li_3MnO_4 — нагреванием смеси $LiMnO_4$ и LiOH. VIII растворяется в 50% р-ре KOH при 0° (в котором IX нерастворим), образует синий гидрат. VIII медленно разлагается в холодном спирте, содержащем KOH; в CH_3OH разлагается мгновенно. Li_3MnO_4 длительно сохраняется в 3%-ном р-ре LiOH при 0° и в абс. CH_3OH. Трудности технич. получения манганатов окислением сплавов MnO_2 и щелочей, в особенности для соли Na, объяснены образованием соединений Mn(5+). Na_2MnO_4 отщепляет O_2 в токе O_2 при 300°; Na_3MnO_4 не окисляется как сухим так и влажным кислородом. IX устойчив при 600°; VIII окисляется до IX влажным O_2 при 250°, сухой O_2 не окисляет VIII при 250—300°. Прокаливанием смесей окислов или гидроокисей Mn(2+) или Mn (4+) с BaO, $Ba(OH)_2$ или BaO_2 (с отношением Ba : Mn=1,5) в O_2 при 800—900° получен $Ba_3(MnO_4)_2$ (X), образующийся также по протекающим при 900° в O_2 р-циям: $2BaMnO_4 + Ba(OH)_2 = X + H_2O + {}^1/_2O_2$ или $BaMnO_3 + Ba_2MnO_4 + {}^1/_2O_2 = X$. Аналогично получен $Sr_3(MnO_4)_2$ (XI). Прокаливанием смеси Mn_2O_3 и BaO_2 в токе влажного воздуха получен $Ba_5(MnO_4)_3(OH)$ (XII). При восстановлении горячего р-ра перманганата в конц. р-ре гидроокиси металла введением 10%-ного спирта осаждается $Ba_3(MnO_4)_2 \cdot H_2O$ и аналогичная соль Sr. Соединения Fe(4+). Ферриты $Ba_3[Fe(OH)_6] \cdot H_2O$ (XIII) и $Sr_3[Fe(OH)_6]$ (XIV) выделены из горячей смеси разб. р-ра $Fe(ClO_4)_3$ и конц. р-ра $Ba(OH)_2$ или $Sr(OH)_2$. Нагреванием в O_2 из смесей XIII и $Ba(OH)_2$ получены Ba_2FeO_4 и Ba_3FeO_5, из смесей XIV и $Sr(OH)_2$—Sr_2FeO_4, из XIII — $BaFeO_3$ (XV). XV и $SrFeO_3$ получены также и прокаливанием: 1) смеси Fe_2O_3 с BaO, 2) $BaFeO_4$ и 3) $SrFeO_4 \cdot aq$ в токе O_2. При нагревании эти соединения легко растворяются в разб. к-тах, превращаясь в соли Fe(3+) $BaFeO_4 \cdot aq$ при комнатной т-ре медленно, а при нагревании в 50%-ном р-ре KOH до 90° быстро распадается до черного $BaFeO_3 \cdot aq$. Получены также Li_2FeO_3 и Ag_2FeO_3. Соединения Co(4+). Нагреванием смесей $Co(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$ в O_2 до 1050° получены Ba_2CoO_4 и Ba_3CoO_5. При 300—400° $Ba_2[Co(OH)_6]$ окисляется до $2CoO_2 \cdot BaO \cdot 3Ba(OH)_2$. Соединения V(4+). Прокаливанием смесей VO_2 и окислов металлов в высоком вакууме получены $BaVO_3$, $SrVO_3$, Ba_2VO_4 и Sr_2VO_4; повидимому существуют и BaV_2O_5, SrV_2O_5 и Ba_3VO_5. Рентгенографически установлено, что $SrXO_3$ (X — 4-валентный металл, неизвестны X=Cr, Co) кристаллизуются в типе перовскита; Ba_2XO_4 (кроме Ba_2MnO_4) кристаллизуются в типе Ba_2TiO_4; Ba_2MnO_4 и Sr_2XO_4 —в типе K_2NiF_4, Ba_3XO_5(X=V, Cr, Fe, Co) сходны по структуре с Ba_3TiO_5. Соединения Mo(4+) и Mo(5+). Смеси молибдатов и гидроокисей при 700° образуют Ba_2MoO_5 (XVI) и Sr_2MoO_5 (XVII); аналогично получены Ba_2WO_5 и Sr_2WO_5. Дебаеграммы их и Ba_2TeO_5 идентичны. Вода мгновенно гидратирует их до нормальных солей 6-валентных металлов. Восстановлением молибдатов нагреванием в токе H_2 получены интенсивно окрашенные $MMoO_3$ (M=Mg, Ca, Sr, Ba) кристаллизующиеся по типу перовскита. Восстановлением XVI и XVII получены Ba_2MoO_4 и Sr_2MO_4. Соединения $M(MoO_3)_2$ (M=Mg, Ca, Sr, Ba) получены при 700—800° в N_2 по р-ции $MMoO_3 + MoO_3 = M(MoO_3)_2$. В расплавленном NaCl соединение Mo(4+) диспропорционируются на Mo (6+) и Mo, соединения Mo (5+) — на Mo (6+) и MoO_2. Прокаливанием смесей ZnO и карбонатов щел.-зем. металлов при 1100° получены $BaZnO_2$, $SrZnO_2$ и Ba_2ZnO_3; аналогично получен $BaCdO_2$; CdO

и SrO образуют только смешанные кристаллы. Восстановлением $BaMnO_3$ и Ba_2MnO_4 в H_2 получены $BaMnO_2$ и Ba_2MnO_3; из аналогичных соединений Sr образуются смеси MnO и SrO. Из окислов Ba и Co синтезирован $BaCoO_2$.

II. Смеси BaO_2 и любого окисла Mn при нагревании в токе сухого O_2 превращаются в **X**, в токе влажного O_2 — в **XII** (тип апатита). **X** и **XII** легко превращаются друг в друга нагреванием в токе влажного или соответственно сухого O_2. **X** образует смешанные кристаллы с аналогичными соединениями P, As, V, Cr, а **XII** — с аналогичными соединениями P и V. Приведены параметры гексагональных элементарных ячеек (в kX) соответственно *a* и *c*; $Ba_3(PO_4)_2$ 5,59 и 20,96; $Ba_3(AsO_4)_2$ 5,76 и 21,15; $Ba_3(VO_4)_2$ 5,77 м 21,24; **V** 5,73 и 21,32; **X** 5,70 и 21,40; $Ba_5(PO_4)_3(OH)$ 10,19 и 7,59; $Ba_5(VO_4)_3(OH)$ 10,44 и 7,95; **VII** 10,44 и 7,84; **XII** 10,44 и 7,74; $Sr_5(MnO_4)_3(OH)$ 9,94 и 7,42. Оцененные из этих данных радиусы ионов, V^{5+}, Cr^{5+} и Mn^{5+} равны соответственно 0,48; 0,46 и 0,45 A. Нагреванием смесей $KO_{0,7}$ и окислов металлов в O_2 получены диамагнитный $KCuO_2$, парамагнитный K_2NiO_3 и $KCoO_{2,8-2,9}$. При 300—400° и 50 *атм* O_2 получен $KCoO_3$, рентгенограмма которого и $KCoO_{2,86}$ идентичны. При отношениях K: Fe=1, 2 или 3 и т-рах 450, 150 и 450° получены $KFeO_2$, K_2FeO_4 и K_3FeO_4 (**XIX**). Магнитный момент **XIX** μ-3,6—3,7 μ_B; это соединение Fe(5+); в водн. р-ре оно диспропорционируется на $Fe(OH)_3$ и FeO_4^{2-}. Во фторокомплексах валентности могут быть ниже, чем в оксокомплексах. Действием F_2 на смеси солей или на двойные или комплексные соли получены KVF_6, K_2VF_6, K_2CrF_6, K_2MnF_6, $BaMnF_6$, K_3FeF_6, M_3CoF_6 (M=Na, K, Rb, Cs), M_2NiF_6(M=K, Rb, Cs), K_3NiF_6, K_3CuF_6, $MRuF_6$ (M=K, Rb, Cs), M_2RuF_6 (M=K, Rb, Cs, 0,5Ba), M_2RhF_6(M=K, Rb, Cs), M_2PdF_6 (M=K, Rb, Cs), $MAgF_4$ (M=K, Cs), K_2AgF_6 (?), Cs_2AgF_6 (?), $BaPtF_6$, $MAuF_4$ (M=K, Cs), $MAuF_2Cl_2$ (M=K, Cs), M_2AuF_6(?), (M=K, Cs), M_2SnF_6 (M=K, Rb, Cs, 0,5Ba), K_3HSnF_8, M_2PbF_6 (M=K, Rb, Cs, 0,5Ba, 0,5 Sr), K_3PbF_7 и K_3HPbF_8. (Знаком (?) отмечены в-ва, индивидуальность которых не доказана достаточно). K_3PbF_7 кристаллизуется в куб. сингонии и рентгенографически сходен с K_3ZrF_7 и K_3HfF_7. Получен Na_3CoF_6, но не Na_2NiF_6. Большая часть комплексов гидролизуется водой. Энергичный гидролиз фторокомплексов Pd, Ru и Au (отличие от хлорокомплексов) объяснен худшим экранированием центрального атома или более ионным характером связи. Фторокомплексы Ni(4+) и Cu (3+) окисляют воду до O_2. KVF_6, Cs_2PdF_6, $KAgF_4$, $CsAuF_4$ и K_2NiF_6 диамагнитны; K_2NiF_6 является единственным известным фторидным комплексом внедрения. Значения μ (в μ_B) для ряда других комплексов приведен в скобках: K_2VF_6 (1,5—1,8), K_2CrF_6 (2,8), $BaMnF_6$ (3,9), K_3FeF_6 (6,0), K_3CoF_6 (5,3), K_3NiF_6 (2,12 при 90°, 2,26 при 195°, 2,51 при 295°), K_3CuF_6 (2,8), $KRuF_6$ (3,5—4,1), $BaRuF_6$ (2,8), K_2RhF_6 (1,7); значения μ сопоставлены с теоретическими. KVF_6. $BaMnF_6$, $BaRuF_6$, $MRuF_6$ (M==K, Rb, Cs), $BaPtF_6$, $BaSnF_6$ и $BaPbF_6$ кристаллизуются в типе $BaGeF_6$; K_3CoF_6, K_3NiF_6 и K_3CuF_6—в типе K_3FeF_6. M_2XF_6 могут кристаллизоваться в куб., гексагональной или тригональной решетках. Увеличение мол. объема и переход от солей K и Rb к Cs способствует переходу: куб. сингония → гексагональная → тригональная. В средней области молярных объемов встречаются все 3 формы. Повышение т-ры способствует превращениям: тригональная сингония→гексагональная→кубическая. И. Р.

42920. Устойчивость внутрикомплексных соединений с гистамином. Миккел, Андрюс (Stability of the histamine chelates. Mickel B. L., Andrews A. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5291—5292 (англ.)

Ступенчатые константы нестойкости циклич. комплексных соединений металлов с гистамином (Hn) определены потенциометрич. методом Бьеррума. Максим. число присоединяемых молекул Hn для Cu^{2+} равно 2, для Ni^{2+} и Co^{2+} равно 3. Значения логарифмов констант K_1, K_2 и K_3, отвечающих равновесиям: $MHn^{2+} \rightleftarrows M^{2+} + Hn$, $MHn_2^{2+} \rightleftarrows MHn^{2+} + Hn$ и $MHn_3^{2+} \rightleftarrows MHn_2^{2+} + Hn$, равны при 25° и ионной силе р-ров 0,135 соответственно 9,55 и 6,48 для Cu^{2+}; 6,88; 5,03 и 3,09 для Ni^{2+}; 5,27; 3,68 и 2,03 для Co^{2+}. Авторы считают, что большее различие между двумя ступенчатыми константами $CuHn_2^{2+}$ по сравнению с $NiHn_2^{2+}$ и $CoHn_2^{2+}$ указывает на наличие стерич. препятствий образованию плоской квадратной конфигурации. На этом основании авторы принимают, что имидазольные группы в $CuHn_2^{2+}$ находятся в *транс*-положении друг относительно друга, в отличие от комплексов $NiHn_2^{2+}$ и $CoHn_2^{2+}$. Оценены значения ΔF и ΔS ступенчатого образования $CuHn_2^{2+}$ (—7 *ккал/моль* и 12 энтр. ед.) и $NiHn_3^{2+}$ (—4 *ккал/моль* и 10 энтр. ед.). Л. В.

42921. Изучение образования комплексов методом распределения между двумя жидкостями. Применение к некоторым ацетилацетонатным комплексам актинидов. Рюдберг (Studies of complex formation by means of a liquid-liquid distribution method. Application to some actinide complexes of acetylacetone. Rydberg Jan), Svensk kem. tidskr., 1955, **67**, № 11, 499—512 (англ.)

Обзор главным образом работ автора, посвященный методам определения состава и ступенчатых констант образования комплексов из измерений распределения между водной и несмешивающимися с водой органич. фазами, а также применению этих методов для исследования ацетилацетонатов Th(4+), U(4+), U(6+) и Pu(4+). Приведенные значения ступенчатых и полных констант образования комплексов сопоставлены с данными, получ. другими методами. И. Р.

42922. Неорганическая химия. Сексадентатные адденды. Цутида, Накахара (無機化學. 六座配位子. 槌田龍太郎, 中原昭次), 科學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), (1955, **10**, № 11, 2—4 (япон.)

Обзор за 1954 год. Библ. 9 назв. В. Ш.

42923. Общие соображения об использовании полярографических данных для изучения комплексных ионов. Папов, Калиуми (Considerazioni generali sulla utilizzazione dei dati polarografici nello studio degli ioni complessi. Papoff Paolo, Caliumi Maria), Gazz. Chim. ital., 1954, **84**, № 10, 1006—1024 (итал.)

Подробно рассматривается использование полярографич. данных для изучения комплексных ионов в р-ре. Излагается последовательность операций, необходимых для вычисления констант устойчивости комплексов. Особое внимание уделено вычислению поправок на величину ионной силы р-ра. В. М.

42924. Спектрофотометрическое определение устойчивости внутрикомплексных соединений металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Хьюз, Мартелл (Spectrometric determination of the stabilities of ethylenediaminetetraacetate chelates. Hughes Vincent L., Martell Arthur E.), J. Phys. Chem., 1953, **57**, № 7, 694—699 (англ.)

С применением описанного ранее (Plumb R. C. и др., J. Phys. Chem., 1950, **54**, 12,8; Martell A. E., Plumb R. C., J. Phys. Chem., 1952, **56**, 993) спектро-

фотометрич. метода определены относительные константы устойчивости комплексов Cu(2+), Pb(2+), Co (2+), Zn и Cd с этилендиаминтетрауксусной к-той в р-рах, содержащих ClO^-_4 и NO^-_3. Абс. значения констант устойчивости *K* получены в результате сопоставления найденных величин с измеренной спектрофотометрически для комплекса Ni. Найдены значения lg *K* для комплексов: Ni 17,5; Cu 17,8; Pb 17,2; Co 15,4; Zn 15,3; Cd 15,0 (приведены данные для хлорнокислых р-ров; в азотнокислых р-рах значение lg *K* отличается только для Pb 16,8). А. Н.

42925. **Некоторые вопросы циклообразования в комплексных соединениях. Рубинштейн А. М., Дербишер Г. В.,** Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, вып. 31, 120—144

Обзор. Библ. 59 назв. В. Ш.

42926. **Химия координационных соединений этилендиаминтетрауксусной кислоты. Нимура** (ЕДТАの配位化學. 新村陽一), 科學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 11, 62—67 (япон.)

Обзор. Библ. 20 назв. В. Ш.

42927. **Определение строения комплексных солей. Цутида** (錯鹽の構造決定. 槌田龍太郎), 科學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 3, 74—79 (япон.) Обзор. В. Ш.

42928. **Оптические методы исследования комплексных соединений в растворах. Витекова, Витек** (O optycznych badaniach związków kompleksowych w roztworach. Witekowa Stanisława, Witek Tadeusz), Wiadom. chem., 1955, **9**, № 3, 151—164 (польск.)

Обзор. Библ. 32 назв. В. С.

42929. **Реакция между аммиаком и сероуглеродом под давлением. I. Условия образования роданида аммония. Кодама, Фукусима, Нагаи, Носэ, Накадзима, Фукуи. II. Теоретическое рассмотрение процесса образования NH_4SCN. Кодама, Фукусима, Фукуи** (加壓下に於けるアンモニアと二硫化炭素との反應に關する研究○第1報. ロダンアンモンの生成条件. 兒玉信次郎, 福島達, 永井外志昭, 能勢伸治, 中島純, 福井謙一. 第2報. ロダンアンモン生成反應に於ける理論的取扱いについて. 兒玉信次郎, 福島達, 福井謙一), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 4, 237—241; № 6, 396—397 (япон.)

I. В результате исследования р-ции между NH_3 и CS_2 в автоклаве при 110° авторы пришли к выводу, что механизм р-ции можно описать ур-ниями: $4NH_3 + 2CS_2 = NH_4SCN + (NH_4)_2CS_3$; $(NH_4)_2CS_3 = NH_4SCN + 2H_2S$; $NH_3 + H_2S = NH_4HS$. А. Н.

II. Сделана попытка теоретически рассмотреть р-цию NH_3 с CS_2 в отсутствие р-рителя. Подтвержден механизм р-ции, предложенный в сообщении I.

Chem. Abstr., 1954, 48, № 19, 1137. Katsuya Jnouye.

42930. **О дегидратации ниобата калия. Лапицкий А. В., Пашинкин А. С.,** Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 10, 91—95

При высушивании над $CaCl_2$ или конц. H_2SO_4 гексаниобат калия $7K_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 27H_2O$ (I) в течение 35 суток теряет несколько более 14 молей H_2O на моль **I**. При нагревании в изотермич. условиях **I** теряет 11,76 молей H_2O при 47°, 25,61 при 224° и 26,75 при 420°. В интервале 225—318° содержание H_2O в **I** не изменяется; остающиеся в этих условиях 1—2 молекулы H_2O связаны особенно прочно. Полная дегидратация **I** происходит в интервале 318—420°. Н. П.

42931. **Изучение реакций тетратионатов и пентатионатов при помощи радиоактивной серы. Бродский А. И., Еременко Р. К.,** Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 3, 487—490

$K_2S_4O_6$ получался: 1) действием р-ра $S_2{}^{35}Cl_2$ в петр. эфире на водн. р-р SO_2; 2) действием спирт. р-ра иода на водн. р-р $K_2S^{35}SO_3$; 3) из р-ров SO_2 и $S^{35}SO_3$ в присутствии As_2O_3. Для получения $Na_2S_5O_6$ конц. HCl приливалась к р-ру $Na_2S^{35}SO_3 + Na_3AsO_3$. Методика разложения препаратов и измерения активности описана ранее (РЖХим, 1955, 9216). Распределение S^{35} отвечает следующим механизмам р-ций. В р-ции 1) атомы Cl замещаются сульфитными группами, вероятно, с промежуточным образованием тиосернистой кислоты: $S_2Cl_2 \rightarrow S_2(OH)_2 \rightarrow S_2(SO_3)_2{}^{2-}$. В р-ции 2) непосредственно сочленяются две тиосульфатные группы, а J служит окислителем $2S_2O^{2-}{}_3 + J_2 \rightarrow S_4O_6{}^{2-} + 2J^-$. Для р-ции 3) подтвержден предложенный ранее механизм (см. ссылку). В р-ции образования $Na_2S_5O_6$ атом сульфидной серы от $S_2O_3{}^{2-}$ связывает две другие группы $S_2O_3{}^{2-}$, причем As^{3+} служит переносчиком S. Все рассмотренные р-ции идут путем перемещения не атомов S, но групп SO_3 и S_2O_3. Происходит также обмен S между тиосульфатом и политионатами. Это подтверждает выводы предыдущей работы (см. ссылку) и представления Д. И. Менделеева (ЖРХО, 1870, **1**, 270) о р-циях политионатов и их строении из неразветвленных полисульфидных цепочек с группами SO_3 на концах. А. Б.

42932. **Действие горячей воды на некоторые полевые шпаты. Мори, Чжэнь** (The action of hot water on some feldspars. Morey George W., Chen William T.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 11—12, 996—1000 (англ.)

Образцы полевых шпатов подвергались действию горячей воды и изучались рентгенографически и с помощью петрографич. микроскопа. При 350° и ~350 *кГ/см²* ортоклаз и альбит содержали 90% растворимых продуктов; при 200° и ~140 *кГ/см²* и 100° и ~2,8 *кГ/см²* альбит разлагался в большей степени. В. Ш.

42933 К. **Неорганическая химия. Изд. 5-е. Реми** (Grundriss der anorganischen Chemie. 5. Aufl. Remy Heinrich. Leipzig, Akad. Verl. Ges., 1955, XVIII+ +328, ill., 8.65 DM) (нем.)

42934 Д. **Изучение разделения сульфатов титана и железа экстракцией растворителями. Брайтбилл** (Studies of the separation of titanium and iron sulfates by solvent extraction. Brightbill Edgar Nixon. Doct. diss. Univ. Pennsylvania, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 773 (англ.)

42935 Д. **О растворении монацита в щелочах и об использовании гидролиза для отделения тория и церия от редкоземельных элементов. Лох** (Über den alkalischen Aufschluß von Monazit und die Anwendung der Hydrolyse zur Trennung des Thoriums und Cers von den Seltenen Erden. Loch Werner.—Diss., F. f. allg. Ingenieurwiss, T. U., Berlin, 1954, Maschinenschr.), Dtch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1371 (нем.)

42936 Д. **Аморфные фазы мышьяка и сурьмы и катализ их кристаллизации. Ломюллер** (Die amorphen Phasen der Elemente Arsen und Antimon und die Katalyse ihrer Kristallisation. Lohmüller Ulrich. Diss., Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1371 (нем.)

42937 Д. **О природных фосфатах и арсенатах типа $A^{III}(XO_4) \cdot 2H_2O$. Вейнер** Über natürliche Phosphate und Arsenate vom Typ $A^{III}(XO_4) \cdot 2H_2O$. Weiner Karl Ludwig. Diss. Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954, 156, Maschinenschr), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1378 (нем.)

42938 Д. **О каталитическом получении полисульфидов из дисульфидов и серы. Шток** (Über die katalytische Darstellung von Polysulfiden aus Disulfiden und Schwefel. Stock Rudolf. Diss., Math.—

naturwiss. F., Bonn, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1375 (нем.)

42939 Д. **О серусодержащих соединениях со структурой адамантана.** Краузе (Zur Kenntnis der schwefelhaltigen Verbindungen mit Adamantan — Struktur. — Krause Horst — Jürgen. Diss., Math.—naturwiss. F., Bonn, 1954, Maschinenschr.), Dstch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1369 (нем.)

42940 Д. **Об амидах Co (3+) и Cr (3+) и их продуктах разложения.** Крон (Zur Kenntnis des Kobalt <III>—und Chrom<III>—amids sowie ihrer Abbauprodukte. Kron Norbert. Diss., Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1370 (нем.)

42941 Д. **Реакции соединений тяжелых металлов общей формулы $(R—S—)_2 M^{II}$ с серой.** Фасбендер (Die Reaktion von Schwermetallverbindungen der allgemeinen Form $(R—S—)_2 Me^{II}$ mit Schwefel. Faßbender Herbert. Diss., Math.-naturwiss. F., Bonn., 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1366 (нем.)

42942 Д. **К теории окисления металлов.** Ильшер (Zur Theorie der Oxydation von Metallen. Ilschner Bernhard. Diss., Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1369 (нем.)

См. также: Строение и св-ва молекул и кристаллов 42339, 42374, 42387, 42388, 42390, 42395, 42397—42399, 42606, 43903. Кинетика и механизмы неорг. реакций 42650, 42656, 42657, 42681, 42683. Комплексные соед. 42291—42293, 42313, 42315—42319, 42367, 42405, 42406, 42619, 43463, 43492, 43519. Др. вопр. 42178, 42193

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

42943. **О концентрации окиси углерода в атмосфере Земли над Юнгфрауйох (Швейцария) Бенеш, Мижотт, Невен** (Sur l'abondance du monoxyde de carbone tellurique au jungfraujoch (Suisse). Benesch W., Migeotte M., Neven L.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 3, 213—215 (франц.)

В 1950—1951 гг. ИК-спектр Солнца снимался в Юнгфрауйох. Район наблюдения мало индустриален и удален от всех источников CO, связанных с человеческой деятельностью. Удалось измерить действительные изменения конц-ии атмосферного CO (λ=4,6 μ) по месяцам. При этом флуктуации явно превышают ошибки наблюдений. Наблюдения представлены графически. Авторы дают возможные объяснения этих явлений в существовании потоков CO в атмосфере Земли. Существование границ между областями воздуха, содержащими и не содержащими CO, подтверждается некоторыми метеорологич. данными. З. В.

42944. **Замечания о высоте слоя натрия, влияющего на сумеречное излучение. Робле** (Remarques sur l'altitude de la couche de sodium responsable de l'émission crépusculaire. Robley R.), Ann. géophys., 1954, **10**, № 1, 41—46 (франц.)

В конце лета 1949 г. в Гренландии были проведены работы по определению высоты слоя натрия. Для этого регистрировали изменение интенсивности желтой *D*-линии, излучаемой этим слоем, в зависимости от угла погружения Солнца за горизонт. Исследование кривых спада интенсивности сумеречной *D*-линии указывает на возможность применения для определения высоты слоя натрия метода зенита — горизонта. Приведены теоретич. кривые, которые хорошо совпадают с экспериментальными, снятыми в различные дни утром и вечером. З. В.

42945. **Распределение температуры внутри земного ядра. Аффен, Майсер** (Temperature distribution within the earth's core. Uffen R. J., Misener A. D.), Nature, 1954, **173**, № 4397, 259—260 (англ.)

С появлением метода оценки т-ры плавления железа под высоким давлением (РЖХим, 1955, 216) оказалось возможным оценить т-ру на границе силикатной оболочки и железного ядра. На этой границе должен существовать резкий перепад т-р плавления в-ва оболочки и ядра; при этом в процессе остывания в-ва Земли затвердевание начнется со дна силикатной оболочки и распространится к поверхности. При значительном охлаждении начнется затвердевание ядра от центра к периферии. Определяя границу отвердевшей части железного ядра и принимая т-ру плавления на этой границе за действительную, можно оценить т-ру на границе силикатной оболочки методом экстраполяции, зная адиабатич. градиент т-ры. Можно утверждать независимо от предыдущей термальной истории Земли, что действительная т-ра на границе силикатной оболочки и железного ядра лежит в пределах т-р их плавления в этой области, т. е. между 5000 и 3000° K. И. З.

42946. **Исследование атмосферного озона. Каримов М. Г.**, Изв. Астрофиз. ин-та АН КазССР, 1, № 1—2, 214—218

В 1949 г. на Горной обсерватории Астрофизич. ин-та КазССР были проведены опыты по определению эффективной толщи слоя озона. Измерения производились с помощью кварцевого спектрографа в крайней УФ-части спектра (3300—3000A). Приведено описание спектрографа. После обработки многих измерений получено среднее значение толщи слоя озона x=0,305 *см*. З. В.

42947. **Радиоактивность в геологии и космологии. Коман, Саито** (Radioactivity in geology and cosmology. Kohman Truman P., Saito Nobufusa), Annual Rev. Nuclear Sci., 4, Stanford, Calif., 1954, 401—462 (англ.)

Обзор. Библ. 592 назв. В. Ш.

42948. **Определение содержания Ar и He в железных метеоритах. Гентнер, Церингер** (Argon- und Heliumbestimmungen in Eisenmeteoriten. Gentner W., Zähringer J.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 6, 498—499 (нем.)

Определено содержание и изотопный анализ Ar и He в 4 железных метеоритах. Газы выделялись плавлением пробы в высокочастотной печи. Содержание Ar^{36} варьировалось в пределах (0,25—6,9)$\cdot 10^{-8}$ *см³/г*. Содержание He ~ (0,4—9,6)$\cdot 10^{-6}$ *см³/г*. Отношение He^3: He^4 варьировалось от 0,11 до 0,22. Отношение Ar^{38}: Ar^{36} было приблизительно постоянным для всех метеоритов и составило 1,7; для воздуха оно равно 0,187. Измерения показали, что с точностью до 0,2% отношение Ar^{36}: He^3 сохранялось постоянным, что указывает на общий источник их происхождения. Под действием космич. лучей в среднем на 100 атомов He^3 возникает 10 атомов (Ar^{36}+ Ar^{38}). Предполагая, что в среднем из ядра железа испаряется 8 частиц, причем на долю He^3+ He^4+ H^3 приходится 37%, а остальные составляют нейтроны и протоны, можно сделать вывод, что максим. выход осколков будет в области масс Ar,

выход других элементов резко снижен и составит $\sim 10^{-10}$ от массы метеорита. В частности выход изотопов Ne будет в 5 раз меньше, чем Ar^{36}. И. З.

42949. **О некоторых смежных вопросах космогонии и геологии. Эйгенсон М. С.,** Уч. зап. Львовск. ун-та, 1954, **31,** № 7, 116—125

Дискуссионная статья, посвященная теории О. Ю. Шмидта. Л. Т.

42950. **Роль изотопов в геохимических процессах. Силверман** (Nuevas ideas sobre la aplicacion de los isotopos a la interpretacion de los procesos geoquimicos. Silvermann Gol A.), Estudios geol., 1954, № 22, 245—252 (исп.)

42951. **Поиски месторождений урана и тория аэрорадиометрическими методами и интерпретация гамма-аномалий. Баранов В. И.** В сб.: Исследования в области геологии, химии и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 11—20

При испытании аэроионизационного и аэро-гамма методов получил применение последний. Для интерпретации используются обобщенные законы распространения γ-излучения. Увеличение чувствительности приемника к полезному излучению достигается применением сцинтилляционного и газонаполненных счетчиков с катодом из тяжелых металлов. Разделение с самолета урановых и ториевых аномалий производится уверенно, если объекты создают достаточно интенсивное γ-поле на высоте полета. Большая часть аномалий не связана с месторождениями, представляющими промышленный интерес. Отбраковка бесперспективных аномалий производится для каждого района на основании местных признаков, устанавливаемых опытным путем. Аномалии, представляющие интерес, проверяются надежными геофиз. методами и др. Приводятся геологич. характеристики возможно перспективных аномалий. А. П.

42952. **Содержание радия в образцах горных пород рудника Колар. Венкитасубраманьян.** (Radium contents of rock specimens from Kolar mines. Venkitasubramanian V. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1953, **12B,** № 6, 267—270 (англ.)

42953. **Радиоуглеродное датирование древнего крепостного вала Паталипутры. Чаттерджи, Гхош Кисднасами, Бандьопадхояй** (Radiocarbon dating of ancient Pataliputra rampart. Chatterjee S. D., Ghosh N. N., Kisdnasamy S., Bandyopadhyay K. G.), Sci. and Culture, 1955, **20,** № 12, 615—617 (англ.)

Описан метод определения возраста реликвий древности путем счета активности C^{14}. Датируемый образец после хим. подготовки по методу Либби превращался в чистый, твердый углерод, который наносился на половину внутренней поверхности цилиндра сеточно-стенного счетчика. Фон счетчика снижался до 5 имп/мин за счет железной защиты толщиной в 20 *см* и кольца из 11 счетчиков космич. лучей, включенных по схеме антисовпадений с углеродным счетчиком. Э. Д.

42954. **Радиоактивность включений в кварце. Хайтли** (Radioactivity in quartz inclusions. Huntley H. E.), Nature, 1955, **176,** № 4495, 1229—1230 (англ.)

Пластинки кварца с включениями размером 10—300 μ, содержащие жидкие и газообразные фазы, покрывались светочувствительной эмульсией. Через шесть месяцев были обнаружены трэки α-частиц. Наиболее длинный $>40\ \mu$ испускают ядра ThC″. А. П.

42955. **Об открытии урана в фосфатах Марокко. Ленобль, Сальван, Циглер** (Sur la découverte de l'uranium dans les niveaux phosphatés du Maroc. Lenoble André, Salvan Henri, Ziegler Valéry), C. r. Acad. sci., 1954, **238,** № 17, 1720—1721 (франц.)

Начиная с 1934 года в фосфатах ряда районов было открыто присутствие U в форме ванадатов, близких к карнотиту, тюямуниту, ферганиту. В более древних пластах фосфатов конц-ия U возрастает. Предварительные лабор. исследования обнаружили содержание урана в различных пластах в кол-ве 0,01—0,06%. В. Б.

42956. **Поиски урановых месторождений радиогидрогеологическим методом. Германов А. И., Сауков А. А.** В сб.: Исследования в области геологии, химии и металлургии. М, Изд-во АН СССР, 1955, 3—10

Метод основан на изучении ореолов рассеяния U и продуктов его распада в природных водах. Лучшие результаты дает сам U. Содержание U в природных водах от $n \cdot 10^{-8}$ — до $n \cdot 10^{-2}$ *г/л*. За счет урановых месторождений содержание составляет $n \cdot 10^{-5}$—$n \cdot 10^{-3}$ *г/л* до $n \cdot 10^{-2}$ *г/л* и зависит от длины и характера пути вод. Исследования включают: отбор проб воды, определение содержания радиоактивных элементов, интерпретацию данных, включающую установление натурального гидрогеохим. фона и выявление на нем аномалий. Натуральный фон устанавливается для вод каждого типа пород, отдельных климатических зон, времени года и т. п. Колебания фона от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 5 \cdot 10^{-4}$ *г/л*. Оценка аномалий должна проводиться с учетом всех известных геологич. данных. Для районов с U-месторождениями учитывается и характер руд. Так, превышение натурального фона на полпорядка-порядок возможно для плотных смолковых руд, большее — для рыхлых черневых. Для пород с резко восстановительной обстановкой выявление аномалий ведут по Ra и Rn. А. П.

42957. **Об уране в Японии. Усики** (ウラニウムは何處へ. 牛來正夫), 自然, Сидзэн, 1955, **10,** № 4, 20—24 (япон.)

42958. **Исправление к статье «Геохимия изотопов. Доклад на общем собрании АН СССР 1 февраля 1954 г.» Виноградов А. П.,** Изв. АН СССР, сер. геол., 1954, **4,** 143

К РЖХим, 1955, 23552.

42959. **Два урансодержащих пегматита в графстве Сан-Бернардино, Калифорния. Хьюэтт, Гласс** (Two uranium-bearing pegmatite bodies in San Bernardino county, California. Hewett D. F., Glass Jewell J.), Amer. Mineralogist, 1953 **38,** № 11—12, 1040—1050 (англ.)

Описаны 2 недавно открытых месторождения урановых руд с редкими для Америки минералами: бетафитом и эвксенитом. С первым ассоциируют циртолит и ниобиевый анатаз, со вторым монацит, ортит, рутил, сфен и неизвестный радиоактивный минерал, по составу близкий к давидиту (группа фергюсонита). Выполнены спектральные анализы бетафита, эвксенита, циртолита, анатаза и неизвестного минерала. Из соотношения Pb^{206}: U^{236} в бетафите и эвксените возраст пегматитов определен в 155 млн. лет, что соответствует средней юре. Г. В.

42960. **Некоторые термодинамические соотношения между окислами ванадия и их связь с состоянием окисления урановых руд плато Колорадо. Гаррелс** (Some thermodynamic relations among the vanadium oxides, and their relation to the oxidation state of the uranium ores of the Colorado plateaus. Garrels Robert M.), Amer. Mineralogist, 1953, **38,** № 11—12, 1251—1265 (англ.)

Определены поля устойчивости различных окислов V в водн. р-рах. Для существования V_2O_2 необходимо, чтобы его окислительный потенциал был ниже предела устойчивости воды. V_2O_3 (соответствующий минералу монтрозеиту $V_2O_3 \cdot H_2O$) существует совместно с сульфидами (пирит, галенит) и окисляется до V_2O_4 одновре-

менно с их переходом в сульфаты. Границы между V_2O_4 и V_2O_5 не установлены. Интерпретация полученных данных по полям устойчивости окислов ванадия может быть направлена на решение вопросов генезиса карнотитовых и «сине-черных» урановых руд. Г. В.

42961. **Проблемы минералогии и геохимии.** **Саук ов А. А.,** Вестн. АН СССР, 1954, № 7, 77—79

Краткое сообщение о Всес. совещании по минералогии и геохимии, созванном отд. геол.-географ. наук АН СССР в Москве в апреле 1954 г. Б. Р.

42962. **Учение о геохимической миграции элементов. Часть I. Подвижность ионов и ее геохимическая и геологическая роль. Часть II. Выделение магматических провинций.** **Садецки-Кардошш** (Studien über die geochemische Migration der Elemente. I. Teil. Die Ionenwichte und ihre geochemisch geologische Rolle. II. Teil. Die Absonderung der Magmaprovinzen. Szadeczky-Kardoss E.), Acta geol. hung., 1953, **2**, № 1—2, 135—167 (нем.)

42963. **Очерк метасоматических процессов.** **Коржинский Д. С.** В сб.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, М., Изд-во АН СССР, 1953, 332—452

Анализ составов горных пород и руд метасоматич. происхождения с помощью правила фаз показывает, что процессы минералообразования происходили в условиях систем с инертными и вполне подвижными компонентами (К). Средой, через которую передвигались К замещаемой породы, служат поровые р-ры. Соответственно двум типам перемещения К различаются: диффузионный и инфильтрационный метасоматоз (М), из которых основным является второй. Факторами равновесия при М являются т-ра, давление порового р-ра, объем породы, содержание инертных К и конц-ии (или активности) вполне подвижных К. При инфильтрационном М возникающие зоны имеют резкие границы и постоянный состав, тыловые зоны надвигаются на передние, кол-во инертных К и соответственно устойчивых минералов уменьшается вплоть до образования мономинер. зоны. Исходный состав породы сильно влияет на порядок относительной подвижности К, так же как и растворимость, являющаяся функцией т-ры, давления и pH. М магматич. стадии тесно связан с гранитизацией и с образованием приконтактовых роговиков (фельдшпатизация, биотитизация и амфиболизация). Послемагматич. М подразделяется на раннещел., кислотную и позднещел. стадии. С раннещел. стадией связан простой М с привносом Ca (мирмекитизация) или Mg (биотитизация, амфиболизация, уралитизация) и контактово-реакционный М (биметасоматоз и контактово-инфильтрационный М), развивающийся на границе двух химически отличных пород. Биметасоматоз обусловлен диффузией в р-рах, движущихся вдоль контакта. Контактово-реакционные явления разделяются на связанные с контактами: 1) известняков (скарновые зоны большинства скарново-рудных месторождений), 2) доломитов (скарново-рудные, флогопитовые и лазуритовые месторождения) и гипербазитов (корундовые, нефритовые и др.). Большинство скарнов биметасоматич., но оруденение обычно бывает связано со скарнами контактово-инфильтрационными, в трещинных зонах. Кислотная и позднещел. стадии сопровождаются процессами приконтактового выщелачивания, регионального М и низкотемпературного околотрещинного М. Для всех них характерен переход р-ров от кислого до слабощел. состояния на протяжении одной метасоматич. колонки. Приконтактовое выщелачивание приводит к образованию вторичных кварцитов и аргиллизированных пород, колчеданных месторождений, грейзенизации, а также к выщелачиванию и оруденению скарнов. Региональный послемагматич. М вызывает пропилитизацию и зеленокаменное изменение, околожильный М — березитизацию, лиственитизацию и т. д. Подробно рассмотрены все указанные виды М с точки зрения метасоматич. зональности. Л. Т.

42964. **К вопросу о генезисе гидротермальных растворов и этапах глубинного магматического процесса.** **Николаев А. В.** В сб.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Изд. 2-е М., Изд-во АН СССР, 1955, 96—124

Рассматриваются особенности кристаллизации бинарных и тройных силикатных систем с летучими компонентами. Распространяя выводы из рассмотрения бинарных систем вода — породообразующий силикат, с учетом принципа ограниченной растворимости, на многокомпонентные магматич. системы, автор утверждает, что отделение газовой фазы должно происходить не как ретроградное кипение в инвариантных условиях, а как процесс магматич. дистилляции при охлаждении в определенном интервале т-р и давлений. Магматич. дистилляция при средних и высоких давлениях дает сложный по составу надкритический р-р, который при охлаждении постепенно и непрерывно переходит в сжатый гидротермальный р-р. Этот процесс совершается скачком с сохранением резких различий в хим. составе обеих фаз и с обязательным пневматолитовым этапом остывания, наступающим после окончания процесса магматич. дистилляции. Автор считает, что понятия относительно замкнутых и относительно открытых систем обосновываются теоретич. представлениями о процессах дистилляции и геолого-петрологическим опытом. Кол-во летучих в-в в исходной магме, по мнению автора, не так мало, чтобы предотвратить этап магматич. дистилляции за счет поглощения их минералами твердых фаз, и не так велико, чтобы отделение газовой фазы началось до начала кристаллизации. Г. Н.

42965. **Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования.** **Бетехтин А. Г.** В сб.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953, 122—275

Гидротермы в первые моменты своего существования представляют сложные истинные конц. р-ры, насыщ. газами. Тяжелые металлы могут присутствовать в виде легкорастворимых летучих соединений. Малая вязкость р-ров способствует переносу компонентов на большие расстояния; в колл. состоянии такой перенос мало вероятен. Выпадение минер. в-в может происходить на всем пути циркуляции р-ров вследствие нарушения физ.-хим. равновесия (изменение т-ры, давления, р-ции с вмещающими породами и т. д.) и перехода в-в в нерастворимое состояние. По мере охлаждения р-ров возникают все более благоприятные условия для р-ций тяжелых металлов с анионом S^{2-} и выпадения из р-ров нерастворимых сульфидов. С ходом процесса при пониженной т-ре малосернистые сульфиды сменяются более богатыми серой. В осаждении сульфидов главную роль играет изменение соотношений конц-ий ионов металла и серы —S^{2-} и $[S_2]^{2-}$. В кислой среде последние окисляются, что ограничивает возможности образования сульфидов. При окислении восходящих р-ров парагенезис, характерный для более восстановительных условий, становится иным. Конц-ия O_2 в р-рах может меняться в зависимости от характера хим. р-ций. В жилах, бедных сульфидами, оруденение кислородных соединений начинается на более низких уровнях, чем в сульфидных жилах. Режим S—O является важнейшим регулятором р-ций в гидротермах. CO_2 на ранних стадиях гидротермального процесса инертна. По мере насыщения ею р-ров силикаты и гидросиликаты становятся неустойчивыми, происходит обогащение SiO_2 с последующим замещением его карбонатами. Не менее важна роль окислительно-восстановительных по-

тенциалов и pH как регуляторов гидролиза. Подавляющая масса р-ций в гидротермах идет в нейтр. и слабощел., реже — в слабокислой среде. Жидкие включения содержат не реликты среды, а лишь растворимые продукты р-ций. Намечается близость их состава с водами эндогенных источников и с составом материнских минералов. Все эти причины обусловливают изменение парагенетич. ассоциаций минералов. В качестве примеров рассмотрены парагенезисы в системах с Fe, S, O, Cu и др. Анализ парагенетич. соотношений помогает в расшифровке геохим. процессов и направляет эксперим. исследования по правильному пути. В начале статьи дан критич. обзор предыдущих гипотез. Л. Т.

42966. **О процессах формирования руд в жильных гидротермальных месторождениях. Бетехтин А. Г.** В сб.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953, 276—308

Главная масса руд образовалась путем выпадения из р-ров в результате р-ций, приводящих к образованию труднорастворимых соединений. Увеличение степени пересыщения рудообразующих р-ров приводит к образованию мелкозернистых и колл. осадков. Коллоиды могут образовываться при различных условиях. Из многокомпонентных р-ров выпадают гели сложного состава. Ряд фактов говорит о том, что руды могли на определенном этапе хотя бы частично проходить колл. стадию. Колломорфные образования встречаются в жильных телах чаще, чем в метасоматических. Почти всегда они сопровождаются сингенетичными кристаллич. образованиями. Пострудный метаморфизм уничтожает признаки колломорфных структур, причем сульфидные гели перекристаллизовываются гораздо сильнее, чем гели окислов или силикатов. В рудах, претерпевших метаморфизм, устанавливается не последовательность их выделения из р-ров, а лишь последовательность их образования в процессе перекристаллизации. Генерации минералов объясняются многократным возобновлением одних и тех же р-ций в ходе единого процесса. Приведены многочисленные примеры, подтверждающие сказанное. Л. Т.

42967. **Факторы, определяющие распределение редких и рассеянных элементов в процессе магматической кристаллизации. Часть I. Влияние электроотрицательности. Часть II. Роль комплексообразования. Рингвуд** (The priciples governing trace element distribution during magmatic cristallization. Part I. The influence of electronegativity. Part II. The role of complex formation. Ringwood A. E.), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **7**, № 3/4, 189—202, № 5/6, 242—254 (англ.)

I. На основе представлений об электроотрицательности (Э) элементов подвергнуты пересмотру правила Гольдшмидта относительно распределения в минералах рассеянных элементов. Они применимы только для элементов с Э, отличающимися не более 0,1. Во всех других случаях элемент с более низкой Э будет преимущественно входить в кристаллич. решетку как образующий более ионную, более сильную связь. Элемент, образующий более ковалентную, более слабую связь, будет накапливаться в магме. Вследствие избытка в магме Fe, связывающего серу, халькофильные элементы распределены в магме в виде свободных катионов, кроме Cu^{2+} и Ag^{+}, у которых Э больше, чем у Fe^{2+}. Если два главных элемента занимают одинаковую структурную позицию, рассеянный элемент камуфлируется обычно лишь одним из них. Исходя из их Э Cu, Pb, Sn, TR, Zn и др. должны накапливаться в остаточной магме. Mn, Ni, V, Cr, Sc — наоборот должны выделяться в минералах первых этапов кристаллизации, причем Ni и Sc замещают Fe, но не Mg. Приведена сводная таблица Э. Л. Т.

II. Рассматривается поведение редких элементов с зарядом 4+, 5+ и 6+, а также 3-валентных ионов с малым R_i, которые в присутствии летучих в-в способны образовывать комплексы типа кремнекислородного тэтраэдра (MO_4): Be^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, W^{6+} и др. Комплексообразованием автор объясняет позднее выделение акцессориев в породах, обогащение редкими элементами пегматитов и агпаитовый порядок кристаллизации. Промежуточные элементы, которые могут образовывать комплексы и присутствовать в магме в виде ионов (Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}. V^{3+}, Cr^{3+} и др.), входят изоморфно в цветные минералы пород, частично концентрируясь в остаточных флюидах. Комплексообразователи концентрируются в остаточной магме, если они: 1) не могут образовать комплекс типа MO_4, 2) имеют большой заряд или 3) большой ионный радиус ($> R_i Si^{4+}$) центрального катиона в комплексе. Поведение редких элементов, не образующих комплексы, отражено тремя правилами Гольдшмидта. И. К.

42968. **К генезису первичных месторождений титановых руд. Рехенберг** (Zur Genesis der primären Titanerzlagerstätten. Rechenberg H. P.). Neues Jahrb. Mineralogie, Monatsh., 1955, № 4, 87—96 (нем.)

Собраны литературные данные по классификации и характеристике титансодержащих руд. Отмечается, что названные руды в большинстве случаев связаны с анортозитами габбро; при этом гематит-ильменит встречается преимущественно в первых, а магнетит-ильменит—во вторых. Сопоставляются различные точки зрения на образование титановых руд. Библ. 41 назв. А. Г.

42969. **О влиянии осадочной толщи верхнего силура на формирование гранитоидных интрузий Нура-Тау. Арустамов А. А.,** Изв. АН УзССР, 1955, № 10, 47—64

Изучен характер хим. взаимодействия интрузивного комплекса биотитовых гранитов и вмещающих флишевых пород. Кроме собственно биотитовых гранитов в состав комплекса входят: адамелиты, гранодиориты и жильные дериваты — аплит-пегматиты, гранит-порфиры и лампрофиры. «Основные» фации интрузии являются, по мнению автора, результатом ассимиляции гранитной магмой в-ва алевролитово-сланцевых пород. Наиболее интенсивно эти процессы протекали в период, когда магматич. массы, почти закончив свое повсеместное продвижение через осадочную толщу, пришли в состояние относительного покоя. Изменения хим. состава в гранодиоритовой краевой зоне массивов мощностью ~1 *км* выразились в следующих цифрах. Содержание FeO и MgO увеличилось соответственно с 1,52 и 0,92% в гранитах до 3,25 и 2,65% в гранодиоритах; в осадочных породах содержание тех же компонентов равно 4,52 и 3,74%. Кол-во щелочей K_2O и Na_2O осталось приблизительно тем же (соответственно 3,28 и 2,65% в гранодиоритах, 3,06 и 3,59% в гранитах), так как флишевые породы содержат их сравнительно мало (1,76 и 0,65%). Также почти не изменилось содержание Al_2O_3 (в гранитах 14,74, гранодиоритах 16,96, в осадочных породах 15,64%). Напротив, содержание SiO_2 резко уменьшилось с 70,88% в гранитах до 61, 62% в гранодиоритах, за счет частичного ухода кремния за пределы интрузии. Более высокое содержание CaO в породах эндоконтакта (4,71%), по сравнению с гранитами (2,78%) и сланцами (1,09%), автор объясняет относительной конц-ией этого компонента, за счет выноса других компонентов. В статье приведены хим. анализы (оригинальные и по литературным данным) 41 образца гранитов, гранодиори-

тов, кварцевых диоритов и флишевых пород, а также средний хим. состав отдельных свит верхнего силура. Г. В.

42970. Один из геохимических поисковых признаков колчеданных месторождений. Синдеева Н. Д., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, 114

Для установления генезиса бурых железняков, выходящих на поверхность, используют анализы на Se и Te. Присутствие этих элементов является показателем происхождения железняков за счет окисления колчеданных руд. В процессе окисления сульфидных руд Se и Te остаются в зоне цементации и могут являться поисковым признаком для нахождения на глубине колчеданных руд. З. С.

42971. К вопросу о генезисе свинцовых месторождений хребта Каратау. Митряева Н. М., Изв. АН КазССР, сер. геол., 1955, вып. 21, 41—52 (рез. казах.)

Рассматриваемая группа месторождений по большинству признаков относится к типу Миссисипи-Миссури и имеет варисский или более молодой возраст. Минералогич. состав крайне простой. Из рудных минералов доминирует обычно галенит и лишь в отдельных случаях — сфалерит и пирит. Из нерудных минералов преобладает кальцит. Основным путем образования руд является метосоматич., на что указывают: наличие реликтов боковых пород в рудах, часто встречаемые взаимопереходы между разными типами руд (от вкрапленно-прожилковых до сплошных агрегативных) и между рудой и вмещающей породой, и, наконец, текстурные и структурные признаки. Описаны 5 этапов минералообразования: 1) предрудный кальцитовый, 2) серноколчеданный (кальцит — кварц — пирит, марказит), 3) основной рудный (кальцит — доломит — анкерит — флюорит — пирит — халькопирит — сфалерит — галенит — барит), 4) сфалеритовый (кальцит — пирит — сфалерит — галенит), 5) завершающий (кальцит — пирит — халькопирит — сфалерит — галенит — халцедон — гематит), 6) гипергенный. Первоисточником кальцита являлись боковые породы. Для всего рудного комплекса характерно наложение последующих этапов на предыдущие. Г. В.

42972. Мигматизация тиллитов на горе Фиттон в Южной Австралии. Боус (The transformation of tillite by migmatization at Mount Fitton, South Australia. Bowes Donald Ralph), Quart. J. Geol. Soc., London, 1954, **109**, № 436, Part 4, 455—481 (англ.)

Сообщаются данные о минералогич. и хим. изменениях тиллитов в процессе мигматизации. Процесс сопровождался образованием в значительном кол-ве калиевых полевых шпатов, кислых плагиоклазов и кварца, а в случае большого кол-ва пелитовых пород— увеличением их зернистости и уменьшением биотита. При этом K, Na, Si, накоплялись, а Fe, Mg, Ca, Ti, P и Mn выносились. Процессы базификации тиллитов выражались в распаде биотита, увеличении кол-ва кварца, развитии актинолитовой роговой обманки, лабродорита и ильментита с одновременным увеличением зернистости породы. При этом Si и K выносились, а Fe, Mg, Ca, Ti, Mn и Cr привносились. Оба процесса находились в тесной связи и взаимно дополняли друг друга. М. К.

42973. Отложения минералов бериллия в районе горы Антеро, Колорадо. Адамс (Beryllium deposits of the mount Antero region, Chaffee country, Colorado. Adams John W.), Geol. Survey Bull., 1953, вып. 982D, 95—119 (англ.)

Минералы бериллия найдены в пегматитах и кварцевых жилах. В пегматитах, близ гранитных массивов им сопутствуют аквамарин, фенакит, бертрандит; в кварцевых жилах — молибденит, браннерит. Спектроскопически найдены элементы (в %): Mn 0,003—0,006; Ti и Ga 0,001—0,003; Sc 0,006—0,02; Li 0,03, Cs 0,09—0,2, Cr — следы. М. Я.

42974. Кислородный обмен минералов-окисей с углекислотой. Донцова Е. И., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 2, 305—308

Изучен обмен изотопами кислорода окислов железа, марганца и алюминия с CO_2 в отсутствие влаги. Методика обмена и изотопного анализа описана ранее (РЖХим, 1955, 16186). Рассчитаны коэфф. распределения для обменных р-ций изотопов кислорода в интервале т-р 400—1200°. Расчет производится по ф-ле: $\alpha = [N + (b/a)(pM/mP)(N_0 - N_\alpha)]/N_\infty$, где N — отношение $O^{18}:O^{16}$ в минерале до обмена; N_0 и N_∞ — отношения $O^{18}:O^{16}$ в CO_2 до обмена и в момент равновесия соответственно; a и b — навески в *г* минерала и CO_2; M и P, m и p — мол. веса и число обменивающихся атомов кислорода в минерале и CO_2 соответственно. Установлено, что изученные окислы по убыванию способности к изотопному обмену кислорода располагаются в ряд: MnO_2, Fe_3O_4, Al_2O_3, SiO_2, который не нарушается в изученной области т-р и выбранном интервале размеров частиц. Последовательность в расположении изученных окислов по их способности к изотопному обмену кислорода сопоставляется со способностью элементов к образованию соединений с различной валентностью. Экстраполяцией изостер обмена к 25° найдены значения времени, необходимого для 50% обмена кислорода минералов-окисей в температурных условиях земной коры. Е. Д.

42975. Гидроксил и вода в аризонском перлите. Келлер, Пиккетт (Hydroxyl and water in perlite from superior, Arizona. Keller W. D., Pickett E. E.), Amer. J. Sci., 1954, **252**, № 2, 87—98 (англ.)

Проведены спектральный, рентгеноструктурный и термический анализы образцов перлита с целью выяснения его структуры. Спектральному анализу подвергались образцы порошкообразного перлита: а) высушенного при 110°, б) прогретого 4 часа при 350° с целью частичной дегидратации, в) нагретого в Pt-тигле до 1100° для полного обезвоживания. Измерения проводились на ИК-спектрофотометре. Установлено, что в перлите имеются мономерные группы OH, ассоциированные группы OH и вода, молекулы которой связаны водородной связью. Присутствием этих групп объясняется сравнительно низкая т-ра размягчения перлита при нагревании и значительное повышение т-ры плавления и вязкости образца после удаления из него воды. Структура его близка к той, которая приписывается силикатным стеклам. А. М.

42976. Гидроксильное замещение в торите и цирконе. Фрондел (Hydroxyl substitution in thorite and zircon. Frondel Clifford), Amer. Mineralogist., 1953, **38**, № 11—12, 1007—1018 (англ.)

Материалы по опубликованным хим. анализам торита и близких к нему минералов (торогуммита, николаита, гидроторита, мейтландита, макинтошита, гиблита) дают постоянное отклонение от теоретич. соотношения $SiO_2 : (RO_2 + R_2O_3) = 1:1$ в сторону дефецита SiO_2, что, по мнению автора, указывает на изоморфное замещение SiO_4^{4-} группой $(OH^-)_4$. Для доказательства этого произведен пересчет анализов на идеальную единичную ячейку торита с 4 молекулами $ThSiO_4$. Наилучшие результаты получены для торогуммита: 1) $[Th_{1,94}U_{0,97}Ce_{0,52}Al_{0,23}Fe_{0,13}Ca_{0,09}Pb_{0,12}]_4[(SiO_4)_{2,69}-(PO_4)_{0,21}((OH)_4)_{1,31}]_{4,21}$; $[Th_{1,25}U_{1,75}Ce_{0,01}Y_{0,04}Ca_{0,39}-Mg_{0,05}Pb_{0,47}Nb_{0,04}]_4[(SiO_4)_{3,43}((OH)_4)_{0,99}]_{4,42}$. Собранные данные по термич. изучению минералов группы торита указывают на потерю OH^- при 750—800°, которая

сопровождается перекристаллизацией минерала с образованием смеси силиката и окисла: $Th_4(SiO_4)_{4-x}(OH)_{4x} \rightarrow (4-x)ThSiO_4 + xThO_2 + 2xH_2O$. Аналогичное замещение происходит в циртолите — радиоактивной разности циркона. Автор подчеркивает, что так называемая вторичная вода в метамиктных минералах должна быть частично отнесена за счет изоморфного замещения аниона кремния группой OH^-. Г. В.

42977. **Новый минерал из вторичных продуктов месторождения Капо-Каламита (остров Эльба).** **Гаравелли** (Un nuovo minerale tra i prodotti secondari del giacimento di Capo Calamita (isola d'Elba). Garavelli Carlo L.), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1955, **18,** № 4, 392—402 (итал.)

В зоне окисления железных руд в рассыпчатом лимоните обнаружены мелкие (порядка сотых долей *мм*) зеленые призматич. кристаллы неизвестного минерала вместе с желтыми кристаллами оксалита. Обогащенный материал, состоящий из 90,31% зеленых кристаллов, 6,02% оксалита и 1,71% гетита, имеет состав в %: (среднее из 3 полных и 2 неполных анализов): Fe_2O_3 16,05; K_2O 26,00; C_2O_3 42,13; H_2O^+ 11,35; H_2O^- 1,60; Al_2O_3 0,10; FeO 2,28; MgO 0,10; CaO 0,03; нерастворимый в HCl остаток 0,10; сумма 90,74%. Ф-ла минерала: $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$. Сингония моноклинная. Наиболее развитая форма — пинакоид (010). Уд. в. (20°) 2,080. Оптически отрицательный (—); $\alpha = 1{,}498$, $\beta = 1{,}554$, $\gamma = 1{,}594$, $2V = 78°$. Происхождение минерала связано с циркуляцией поверхностных вод, содержащих ионы $C_2O_4^{2-}$ (может быть растительного происхождения) и K^+. Однако на поверхности зеленые кристаллы очень неустойчивы и под действием фотолиза разлагаются, принимая желтую окраску: $2Fe(C_2O_4)_3^{3-} \rightarrow 2CO_2 + C_2O_4^{2-} + 2Fe(C_2O_4)_2^{2-}$; $2Fe(C_2O_4)_2^{2-} \rightarrow 2C_2O_4^{2-} + 2FeC_2O_4$ (оксалит). В память о проф. К. Мингуцци, много лет изучавшем минералы о. Эльба, новый минерал назван **мингуцитом**. Г. В.

42978. **Новый минерал — ферроселит.** **Бурьянова Е. З., Комков А. И.,** Докл. АН СССР, **105,** № 4, 812—813

В среднедевонских отложениях Тувы открыт природный селенид железа, названный по составу ферроселитом. Новый минерал образует вкрапленность в кальците, цементирующем полимиктовые песчаники, а также в крупных обломках пелитов и кислых эффузивов из этих песчаников. Ассоциирующие минералы: пирит и халькопирит, уступающие ему по кол-ву. Габитус кристаллов призматич., как у леллингита или марказита, с которыми можно спутать его в полированных шлифах. Длина кристаллов до 0,5 *мм*. Спайность совершенная. Цвет стально-серый до оловянно-белого с розоватым оттенком, в порошке черный. Блеск металлич. Твердость 6,0—6,2 (на ПМТ-3 700—720). Очень хрупкий. Пространственная группа *Pnnm* или *Pnn*2; $a = 4{,}78 \pm 0{,}02$, $b = 5{,}73 \pm 0{,}02$, $c = 3{,}57 + 0{,}02$. Рентгеновские исследования подтвердили идентичность нового минерала с искусств. $FeSe_2$. Приведены результаты микроскопич. изучения и хим. испытаний. Хим. анализ и гониометрич. измерения не производились. Г. В.

42979. **Леверрьерит из кристаллических сланцев верхнего карбона в Сент-Этьенне, Франция.** **Шюллер, Грасман** (Leverrierit aus oberkarbonischen Kristalltonsteinen von St. Etienne, Frankreich. Schüller A., Graßmann H.), Chem. Erde, 1955, **17,** № 4, 233—240 (нем.)

По данным хим. анализа в леверрьерите содержится (в %): H_2O^- 0,95, SiO_2 48,99, TiO_2 0,25, Al_2O_3 37,64, FeO 0,35, CaO 0,72, MgO 0,57, K_2O 2,85, Na_2O 0,48, H_2O гидратная 7,78, органич. в-ва 0,46. Наиболее точная ф-ла леверрьерита: $8{,}82\ SiO_2 \cdot 4{,}00\ Al_2O_3 \cdot 4{,}68\ H_2O \cdot 0{,}42\ (K \cdot Na)_2O \cdot 0{,}34(Ca, Mg, Fe)O$. Впервые публикуемые термодифференциальные кривые леверрьерита из Сент-Этьенна и Добрилюка в совокупности с хим. и минералогич. исследованиями показывают, что леверрьерит является первым полностью определенным минералом группы иллитов. А. Г.

42980. **Диллънит — глинистый минерал.** **Конда** (Dillnit — ein spezificshes Tonmineral. Konta Jiří), Chem. Erde, 1955, **17,** № 4, 223—232 (нем.)

Установлено, что диллънит, считавшийся ранее смесью других минералов, в основном, диаспора и каолинита, в действительности является самостоятельным минералом. Проведено комплексное изучение диллънита, включающее следующие методы: оптич., рентгенографич., электронномикроскопич., дифференциальный термич. и метод обезвоживания. На основе 6 выполненных к настоящему времени хим. анализов дана эмпирич. ф-ла минерала: $8SiO_2 \cdot 11Al_2O_3 \cdot 22—23\ H_2O$. Уд. вес 2,675 (по старым данным 2,835 и 2,574). А. Г.

42981. **Новые данные об осумилите.** **Аоки** (大隅石（osumilite）の新産出．青木謙一郎），岩石礦物礦床學會誌, Гансэки кобуцу косё гаккайси, J. Japan Assoc. Mineral. Petrol. and Econ geologist., 1954, **38,** № 2, 80 (япон.)

42982. **Роль глин в формировании и сохранении темных органических пигментов в условиях заболачивания.** **Сингх** (Rôle of clays in the formation and retention of dark organic pigments under water-logged conditions. Singh Sant), J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1954—1955, **5,** № 2, 34—47 (англ.)

Изучение процесса разложения растительного материала в заболоченных условиях, в присутствии различных глин — бентонита, каолина, глин чернозема, краснозема и т. д.— показало, что глина чернозема вмещает и сохраняет бо́льшие, по сравнению с другими глинами, кол-ва темных пигментов. Обычно наибольшие кол-ва пигментов образуются и сохраняются в присутствии глин с высокой обменной емкостью и малым содержанием Fe_2O_3. Опыты показали, что образование и сохранение пигментов зависит также от природы обменного катиона; так, Na-глина по сравнению с Ca- и Mg-глинами меньше способствует сохранению пигментов. Отмечается влияние pH (>8) среды и присутствия $CaCO_3$ и $MgCO_3$, ускоряющие процесс разложения пигментов. О. Ш.

42983. **О вторичных изменениях осадочных минералов.** **Пустовалов** (Über sekundäre Veränderungen der Sedimentgesteine. Pustowaloff L. W.), Geol. Rundschau, 1955, **43,** № 2, 535—549; Diskuss. 549—550 (нем.)

Приводятся данные о происхождении осадочных минералов (по СССР), которые не были подвергнуты ни магматич. процессам, ни очевидному метаморфизму. Описаны приписки вновь образовавшихся (вторичных) минералов: магнетита, шпинели, рутила, брукита, анатаза, полевых шпатов, цеолитов, турмалина, гранатов, ставролита, цоизита, клинозоита, эпидота, хлорита, глиммера, сепиолита, сфена и др. Автор пришел к заключению, что в нормальных осадочных породах, возникших без какого-либо участия магматич. процессов и без очевидного влияния метаморфизма, могут образовываться такие минералы, которые обычно связываются с исключительно высокотемпературными процессами. Указывается на необходимость и важность изучения вторичных минералов, которые возникают внутри обычных осадочных пород. А. Г.

42984. **Генезис пегматитов. II. Количественные анализы литиевых пегматитов в графстве Мора, Нью-Мексико (США).** **Джанс** (The genesis of pegmatites. II. Quantitative analysis of lithium-bearing

pegmatite, Mora County, New Mexico. Jahns Richard H.), Amer. Mineralogist, 1953, **38**, № 11-12, 1078—1112 (англ.)

При изучении одного из тел замещ. пегматитов применена колич. методика подсчета минералов и хим. состава. Пегматит имеет 7 зон, три из которых замещенные. В числе других обнаружены следующие редкие минералы: бетафит, самородный висмут, висмутин, колумбит-танталит, циртолит, монацит, сподумен и др. По мнению автора, образование пегматита происходило путем последовательной кристаллизации пегматитовой магмы в условиях замкнутой системы. Проявление позднего гидротермального замещения из источников, находящихся вне пределов этой системы, исключается. Вычисленный валовой хим. состав пегматитового тела оказался очень близким к составу других литиевых пегматитов США и к составу «среднего» гранита, по Дэли. Г. В.

42985. **К вопросу о генезисе гранатово-везувиановых жил среди серпентинитов.** Соколова Л. А., Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, 1955, вып. 165, 99—112

В Баженовском ультраосновном массиве (Средний Урал) в контакте даек диорита с серпентинитом возникают гранатово-везувианово-пироксеновые породы, образуя эндоконтактовые зоны, а также и самостоятельные жильные тела, очевидно метаморфизованные апофизы даек. В эндоконтактах даек наблюдается постепенный переход от гранатово-везувианово-пироксеновой породы к диориту. В экзоконтактах диоритовых жил наблюдается оталькование, актинолитизация, хлоритизация. Приводится детальное петрографич. описание даек, вмещающих и контактовых пород. Причиной возникновения последних полагают эндо- и экзоконтактовые процессы при внедрении жидкой кислой магмы в ультраосновные породы, а также воздействие связанных с ней гидротермальных р-ров. А. П.

42986. **О структурах распада между пиритом и сфалеритом.** Янкович (Über entmischungsartige Strukturen zwischen Pyrit und Zinkblende. Janković Slobodan), Neues Jahrb, Mineralogie. Monatsh., 1955, № 10, 224—232 (нем.)

В образцах из свинцово-цинковых месторождений Шупля Стена и Брсково в Черногории описана эмульсионная вкрапленность сфалерита в пирите и пирита в сфалерите. Включения имеют звездообразную форму. Разбираются возможные причины происхождения подобных структур как результат различного рода замещений или распада аномальной смешанной системы с соотношением компонентов, не отвечающим определенной хим. ф-ле. Автор склонен считать, что включения сфалерита в пирите являются реликтами системы халькопирит — сфалерит. При замещении халькопирита более поздним пиритом сфалерит остается незамещ. и включенным в пирите. Такое толкование происхождения описанных структур нельзя считать однозначным, и возможность структур распада не должна полностью отвергаться. Г. Н.

42987. **О значении красных и зеленых отложений триаса — юры.** Бонт, Селе (Sur la signification des sediments rouges et verts dy Trias du Jura Francais. Bonte A., Celet P.), Geol. Rundschau, 1955, **43**, № 2, 342—348, discuss. 348—350 (франц.)

Красный цвет отложений триаса долго приписывали климату пустыни. Вопрос о красных формациях, как характерном признаке пустыни, является спорным и отложения триаса, повидимому, достаточно отличаются от пермских отложений, что приводит к предположению, что красный цвет триаса является наследием пермских отложений и не имеет никакого климатич. значения. А. Г.

42988. **Петрохимическое изучение третичных толеитовых базальтов (средние лавы плато Антрим).** Паттерсон, Суэйн (A petrochemical study of tertiary tholeutic basalts: the middle lavas of the antrim plateau. Patterson E. M., Swaine D. J.), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **8**, № 4, 173—181 (англ.)

Приведены данные хим. и спектральных анализов 9 образцов базальтов из лавовых потоков северной части плато Антрим, Ирландия. Средний хим. состав базальтов (в %): SiO_2 47,2, Al_2O_3 15,2, Fe_2O_3 2,7, FeO 8,9, MgO 11,9, CaO 10,4, Na_2O 2,0, K_2O 0,2, TiO_2 1,0, P_2O_5 0,2, MnO 0,2. Микроэлементы присутствуют в следующих кол-вах (в %): P следы — $3{,}8\cdot10^{-3}$, Ga $1{,}5\cdot10^{-5}$—$4\cdot10^{-5}$, Cr $3{,}0\cdot10^{-5}$ — $5{,}0\cdot10^{-4}$, V $3{,}0\cdot10^{-4}$—$8{,}0\cdot10^{-4}$, Li $3{,}0\cdot10^{-6}$—$2{,}0\cdot10^{-5}$, Ni $1{,}5\cdot10^{-5}$—$1{,}0\cdot10^{-4}$, Co $2{,}0\cdot10^{-5}$ — $1{,}5\cdot10^{-4}$, Cu $2{,}5\cdot10^{-5}$ — $3{,}0\cdot10^{-4}$, Sc $2{,}0\cdot10^{-5}$ — $3{,}0\cdot10^{-5}$, Zr $6\cdot10^{-5}$ — $7\cdot10^{-4}$, Mn $8{,}5\cdot10^{-4}$—$1{,}8\cdot10^{-3}$, Y $3{,}0\cdot10^{-5}$—$7{,}0\cdot10^{-5}$, La до $1\cdot10^{-5}$, Sr $3\cdot10^{-4}$ — $2{,}10^{-3}$, Pb $\leqslant 1\cdot10^{-5}$, Ba $2{,}0\cdot10^{-5}$ — $2{,}0\cdot10^{-3}$, Rb от $< 1\cdot10^{-6}$ до $1{,}5\cdot10^{-4}$. Полученные данные сравниваются с опубликованным ранее составом телеитового базальта из Восточной Гренландии. А. Т.

42989. **Образование никелевых руд Кубы — пример латеритного генезиса.** Де-Влеттер (How Cuban nickel ore was formed — a lesson in laterite genesis. De Vletter D. R.), Engng and Mining J., 1955, **156**, № 10, 84—87, 178 (англ.)

Никелевые руды Кубы — типичные латериты, содержащие окислы Fe. В этих рудах Ni, присутствует в форме силикатов. Рудные тела представлены «плащами», покрывающими выветрелые серпентиниты. Образование латеритов относится к третичному периоду. Исходными для Ni-руд являлись ультраосновные породы, состоящие из оливина и ромбич. пироксенов, в кристаллич. решетки которых входили Ni и Co. 1-ый этап хим. выветривания — серпентинизация ультраосновных пород, когда Ni переходит в решетку антигорита. Концентрирование Ni в отдельных участках латеритной коры выветривания сводится к двум процессам. 1. Выщелачивание серпентинитов метеорными водами с выносом основной массы Si и Mg и накоплением малорастворимых компонентов ($Fe(3+)$, Al, Cr, Ni, Co). При этом никельсодержащий антигорит превращается в гарниерит, непуит и т. д. 2. Выщелачивание Ni углекислыми водами из верхних частей латеритного слоя и переосаждение его в нижних частях. Ni мигрирует в форме карбоната. Максим. конц-ия Ni в переходной зоне между серпентинитами и латеритами объясняется миним. растворимостью Ni в присутствии большого содержания Mg, связывающего CO_2. Co, ассоциирующий с Ni, ведет себя аналогично Ni в процессе выветривания. В его распределении в вертикальном разрезе нет определенной закономерности. И. Л.

42990. **Формация Катоктин около Лерей в штате Виргиния.** Рид (Catoctin formation near Luray, Virginia Reed John C., Jr), Bull. Geol. Soc. America, 1955, **66**, № 7, 871—896 (англ.)

Геологическое и петрографич. описание кембрийских зеленокаменных и перемежающихся с ними осадочных пород, распространенных в районе Блу-Ридж (Северная Виргиния, Мэриленд и Южная Пенсильвания). Минер. состав зеленокаменных пород (в %): альбит 6—55, хлорит 5—39, эпидот 1—23, актинолит 4—21, пироксен 3—22, рудные 4—18, сфен и лейкоксен 4—18, тальк ∼8, кварц ∼3. Средний хим. состав (из 4 анализов): SiO_2 50,00, TiO_2 2,08, Al_2O_3 14,56, Fe_2O_3 6,87, FeO 5,69, MgO 5,51, CaO 6,75, Na_2O 3,98, K_2O 1,23, H_2O 2,63, P_2O_5 0,49, другие 0,25. Произведен пересчет на отдельные элементы. Выполнены 2 хим. анализа вулканич. жил. Г. В.

42991. Морфология и генезис кварцево-лимонитовых жеод из среднетриасовых отложений в Восточном Каратау (Мангышлак). Каримов А. Г., Изв. АН КазССР, сер. геол., 1955, вып. 21, 53—63 (рез. казах.)

В известняках среднего триаса описаны пластообразные линзы бурых железняков с жеодами, крустифицированными кварцем. Жеоды имеют три обособленные зоны: 1) гидроокислов Fe — по периферии; 2) карбонатную и 3) кварцевую — в центре. Минералогич. состав: гётит, гидрогётит, гидрогематит, кальцит, арагонит и кварц. Результаты хим. анализа гётита (в %): Fe_2O_3 86,80, FeO 0,65, SiO_2 1,30, TiO_2 0,65, Al_2O_3 6,0, CdO 0,51, MgO 0,20, MnO 0,19, SO_3 0,09, H_2O^- 0,16, H_2O^+ 9,60, CO_2 1,15, сумма 100,71. Привнос Fe в начале процесса происходил в кислой среде. Попадая в р-р, железо мигрировало (вероятно, путем диффузии) в ближайшие пустоты, куда имелся свободный доступ кислорода, и, окисляясь до трехвалентного состояния, осаждалось в виде гидроокислов. После этого среда становилась нейтр. или слабощел. способствуя выделению бикарбоната кальция, который, дегидратизируясь, переходил в кальцит. В типично щел. среде осуществлялись привнос кремнезема и кристаллизация кварца. Г. В.

42992. Результаты дальнейшего изучения из «терра росса» Монсуммано (Пистойя). Эдльман (Ulteriori osservazioni sulle «terre rosse» di Monsummano (Pistoia). Edlmann Lodovico), Ricerca scient., 1954, **24**, № 2, 326—332 (итал.)

На основе хим. изучения травертина, серого и красного известняка автор высказывает гипотезу, что извлеченная из этих пород «терра росса» по своему генезису связана с латеритами мезозоя; сиаллитовую часть мезозойских известняков следует поставить в связь с кремнекислотой, освободившейся в процессе латеризации. Глинистая часть, «терра росса» объясняется присутствием глинистых минералов, образовавшихся внутри еще не связанного известкового отложения в результате р-ции между кремнекислотой и глиноземом в латеритах. Н. Х.

42993. Генезис тяжелых минералов в бокситах Ямайки. Хартман (Origin of heavy minerals in jamaican bauxite. Hartman James A.), Econ. geol., 1955, **50**, № 7, 738—747 (англ.)

Настоящее исследование бокситов и родственных формаций Ямайки показывает, что бокситы и белый известняк имеют сходную серию тяжелых минералов. Приведены результаты хим. и петрографич. анализов 31 образца. По результатам хим. анализа содержание в известняке (в %): золы 43,75—45,23, SiO_2 0,05—0,08, TiO_2 4—$5\cdot10^{-3}$, P_2O_5 3,4—$5,7\cdot10^{-3}$, MnO 3—$4\cdot10^{-3}$, CaO 54,32—55,76, R_2O_3 0,38—0,73, MgO 0,209, в глине: золы 16,60, SiO_2 29,34, нерастворимых (без SiO_2) 0,73, Fe_2O_3 15,77, TiO_2 1,73, P_2O_5 1,08, MnO 0,13, Al_2O_3 36,38, MgO 0,06, в боксите: золы 25,86, SiO_2 2,38, нерастворимых (без SiO_2) 0,62, Fe_2O_3 19,38, TiO_2 1,97, P_2O_5 0,74, MnO 1,17, Al_2O_3 50,32. По данным петрографического анализа 5 образцов содержали ильменита 0,7—16,9, кремнезема 1,4—24,7, рутила и лейкоксена 1,3—6,3, лимонита и гематита 2,2—88,4, глины 0,0—0,8, магнетита и титаномагнетита 4,3—43,6, циркона 0,4—8,4, титаногематита 0,0—7,4, ковеллина 0,0—8,4, пирита 0,0—1,3, халькопирита 0,0—1,3, кристаллич. включений 0,0—2,0. По тем же данным при пересчете на 100% содержания тяжелых минералов получается ильменита 8,1—32,8, лейкоксена и рутила 1,9—36,8, магнетита и титаномагнетита 22,6—64,2, циркона 4,7—11,9, титаногематита 0,0—30%. Автор заключает, что вероятным источником бокситов является формация белого известняка и что первичным источником примесей в белом известняке является вулканич. пепел. А. Г.

42994. Содержание марганца в гранатах из францисканских сланцев. Пабст (Manganese content of garnets from the franciscan schists. Pabst A.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 9—10, 919—923 (франц.)

Сообщаются данные хим. и спектрального анализов гранатов из францисканских сланцев (Калифорния). По результатам хим. анализа 1 образца (в %) SiO_2 37,36, Al_2O_3 20,12, TiO_2 0,54, Fe_2O_3 2,60, FeO 25,18, MnO 0,92, MgO 2,96, CaO 9,83, H_2O (100±5°) 0,04—0,09. По данным спектрального анализа 5 образцов содержание MnO 0,9—5,0 и TiO_2 0,6—2,1%. На основании последних анализов следует считать, что в гранитах из глейкофановых пород присутствует гроссулярит 8—30, андридит 4—24, альмандит 48—56, пироп 16—20, спессартит 1—10%; может содержаться TiO_2 1—2%, так как присутствуют сфен и рутил. А. Г.

42995. Фосфор в осадочных породах. Фесенкова Н. Г., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 5, 1028—1030

Фосфор общий и минер. определен в HCl-вытяжке из осадочных пород мелового и третичного возраста в районе Сучан и Гауховцы, ДВК. По разности определялся органич. P. Последующие аммиачные вытяжки из породы обработанной HCl показали полное растворение фосфора. Определялся валовой фосфор. При содержании P_2O_5 валовом 0,019—0,159%, содержание P_2O_5 органич. составляет тысячные доли %. Полная растворимость P_2O_5 в HCl показывает на содержание фосфорорганич. соединений типа фитина. А. П.

42996. Топазы в коростенских пегматитах. Ивантишин (Топази в коростенських пегматитах. Івантишин М. М.), Геологічний ж., 1955, **15**, № 4, 58—73 (укр.; рез. русс.)

В пегматоидной, полевошпатовой и графич. зонах, а также в занорышах встречаются топазы различной окраски. Розовобуроватый топаз (в %): SiO_2 31,01, Al_2O_3 58,87, Fe_2O_3 0,1, потеря при прокаливании 0,1, F 16,50, сумма ($F_2 = 0$) 99,68; кристаллохим. ф-ла: $Al_{2,11}(OH_{0,40}F_{1,60})_2[Si_{0,95}O_4]$. Голубой топаз: SiO_2 31,12, Al_2O_3 58,70, F 18,07, сумма ($F_2 = 0$) 100,29; кристаллохим. ф-ла: $Al_{2,08}(OH_{0,28}F_{1,72})_2[Si_{0,93}O_4]$. Бесцветный топаз: SiO_2 31,28, Al_2O_3 59,11 Fe_2O_3 0,29, потеря при прокаливании 0,16,F 16,46, сумма ($F_2 = 0$) 100,39; кристаллохим. ф-ла: $Al_{2,12}(OH_{0,42}F_{1,58})_2[Si_{0,95}O_4]$. Результаты спектрального анализа розовой (р.), голубой (г), желтой (ж), и бесцветной (б). разностей: Mg мало; Ca мало — только в ж.; Fe следы; Mn следы, в б. нет; Ti следы; Cu следы, в б. нет; Pb следы — только в г.; Ag следы в г. и ж.; Ge мало, в б. нет; Ga следы, в б. нет. Выполнен термич. анализ и определены: состав жидких включений (Cl^-, SO_4^{2-}, Mg^{2+}. Ca^{2+}, $K^+ + Na^+$, $SiO_2 + Fe^{3+}$), т-ра гомогенизации газово-жидких включений и состав первичных и вторичных твердых включений. Выделен особый низкотемпературный коростенский тип. топаза, имеющий свои кристаллографич. особенности. Г. В.

42997. К геохимической характеристике третичных и меловых отложений Керченского полуострова. Милешина А. Г., Москалев Н. П., Тр. н.-и. ин-та геофиз. и геохим. методов разведки, 1954, № 2, 68—79

Исследовалось ~100 образцов пород минералогически по фракциям механич. состава; часть из них исследовалась термографически, спектрофотометрически и методом красителя, определялось также содержание битумов, карбонатности и нерастворимого остатка в HCl. Гидрослюды с выраженными бейделлитовыми

свойствами относятся к отложениям холодных морей, каолинитизированные гидрослюды считаются показателями теплого климата, таким образом, изученные отложения характеризуются чередованием тепловых периодов с холодными, что совпадает с биостратиграфич. определениями. Большая потеря в весе образца при термич. анализе с повышенным содержанием битума (0,375% по сравнению с обычным 0,094%) указывает на необходимость при термич. анализе предварительно экстрагировать битум из образцов. М. К.

42998. К вопросу об использовании кривых теплового расширения нефти в нефтяной геологии и геохимии. Вассоевич Н. Б., Геол. сб. НИТО нефт. ВНИГРИ, 1955, **3**, 270—276

Анализ фактич. материала приводит к выводу, что новейший метод сопоставления нефтяных пластов, основанный на использовании кривых изменения коэфф. теплового расширения нефтей (КТРН), в интервале 0—50°, применим с большой осторожностью. Установлено, что: 1) свойства нефти (I) не меняются в пределах одного и того же пласта, 2) I разных пластов и даже различных свит в одном и том же месторождении дают сходные КТРН, 3) I из разных пластов в разных районах дают сходные КТРН. Это подтверждает взаимосвязь различных физ.-хим. и хим. свойств I. В сходных условиях, но в разных месторождениях могут встречаться однотипные I и по своим КТРН; если же геохим. условия одного и того же месторождения различны, то различны будут и I. Н. С.

42999. Состав, изменение окраски и люминесценция сподумена. Клаффи (Composition, tenebrescence and luminescence of spodumene minerals. Claffy Esther W.), Amer. Mineralogist, 1953, **38**, № 11—12, 919—931 (англ.)

Изучены спектроскопич. состав и люминесценция и получены кривые поглощения образцов сподуменов из различных месторождений. Спектральный анализ обнаружил во всех образцах: Mn, Ga и Fe. В зеленых гидденитах содержатся повышенные кол-ва Fe, Ti, V и Cr, из которых последние два влияют на интенсивность окраски минерала. Окраска, не содержащих Cr сподуменов, вызвана примесями Fe, Mn^{2+} и Mn^{3+}. При соотношении $Mn \gg Fe$ минерал приобретает розовую окраску (кунцит). Все прозрачные сподумены разделяются по составу и некоторым физ. свойствам на 2 группы: 1) без хрома — бесцветные, желтоватые, зеленоватые, розовые и лиловые (кунциты) и 2) хромовые зеленые гиддениты. В отличие от первых, вторые не люминесцируют и не меняют своей окраски при нагревании или под действием рентгеновских лучей. Сподумены без хрома светятся в катодных лучах желто-оранжевым светом и в УФ-лучах — розовым. Г. В.

43000. Спектрографическое определение некоторых щелочных элементов в мраморе. Лелон, Ходж (Spectrographic examination of the occurrence of certain alkali elements in calcite marbles. Lelong M. P., Hodge Edwin S.), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 7—8, 647—653 (англ.)

Спектрографически определены Na, K, Li и Rb в образцах мрамора. Содержание Na изменяется в пределах 0,001—0,067%, K 0,005—0,43%, Li 0—0,0018%. Rb найден только в 4 образцах, где K было >0,2%. Анализ производился по линиям: Na 5889,95, K 7664,9, Li 6707,84, Rb 7800,2 A. Т. Р.

43001. Определение метамиктных минералов с помощью рентгеновских лучей. Берман (Indentification of metamict mineral by X-ray diffraction. Berman Joseph), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 9—10, 805—827 (англ.)

Вследствие изотропности и изменчивости показателей преломления метамиктных минералов микроскопич. метод имеет ограниченное применение для их определения. Ни одно из рассмотренных в статье физ. свойств не позволяет определять их с достаточной точностью, в том числе, и исследование в рентгеновских лучах. Однако при нагревании многие метамиктные минералы становятся кристаллич. На основе этого была разработана методика определения, по которой минералы предварительно нагревались до 800—1250°. Исследовались цирконы, ториты и ураноториты, браннерит, фергюсонит, самарскит, давидит, ортит. Приведены таблицы межплоскостных расстояний исследованных минералов. Л. Т.

43002. Газово-жидкие включения как минералогический манометр. Грушкин Г. Г. (Incluziunile gazoase şi lichide ca manometru mineralogic. Gruschin G. G.), An. Rom.-Sov. Ser. geol.-geogr., 1954, **7**, № 1, 25—38 (рум.)

Перевод. См РЖХим, 1953, 8377

43003. Изменение хромшпинелидов при нагревании. Карякин Л. И., Пятикоп П. Д., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 3, 601—603

Методом «термического травления» (нагрев полировки в окислительной атмосфере 5—8 *мм* при 450—1700°) исследовались хромшпинелиды из Кемпирсайского и Сарановского месторождений. Образующийся при >530° избыточный Fe_2O_3 вследствие распада твердого р-ра выделяется в виде кристалликов гематита. При 1400° наблюдаются только псевдоморфозы магнетита по гематиту, а выше 1600° магнетит снова в виде твердого р-ра переходит в состав хромшпинелида. В сарановском хромшпинелиде наблюдаются отличия в характере «термического травления», обусловленные присутствием магнетита. А. П.

43004. Глина, жеоды и минералы баррема из Хоэнеггельсен. Липман (Ton, Geoden und Minerale des Barrême von Hoheneggelsen. Lippman F.), Geol. Rundschau, 1955, **43**, № 2, 475—502, Discuss., 502—503 (нем.)

Сообщаются результаты рентгенографич. микроскопич. и дифференциального термич. анализа глины. На основе полевых наблюдений и петрографич. изучения даны условия образования жеод, которые по составу делятся на сидеритовые, известковые и сидеритово-известковые. Среди других минералов в жеодах описан уэвеллит ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$) со следующим составом (в %): CaO 38,96, C_2O_3 48,84, H_2O 12,11, CO_2 0,08, сумма 99,99; спектроскопически открыты: Mg, Mn, Na, Pb, Ba, Zn, Si, Al, Ti, Cu. А. Г.

43005. Распознавание монтмориллонита в глинах. Грин-Колли (The identification of montmorillonoids in clays. Greene-Kelly R.), J. Soil. Sci., 1953, **4**, № 2, 233—237 (англ.)

43006. Результаты окрашивания метиленовым голубым смесей глинистых минералов. Михайлов Б. М. Информ. сб. Всес. н.-и. геол. ин-та, 1955, № 2, 71—76

43007. Об окрашивании монтмориллонитовых глин метиленовым голубым при различных значениях pH суспензий. Берлин Т. С. Информ. сб. Всес. н.-и. геол. ин-та, 1955, № 2, 76—78

43008. К вопросу о генезисе четвертичных глин. Йернефош (Synpunkter på kvartära lerors genetik. Järnefors Björn), Geol. förening. i Stockholm förhandl., 1955, **77**, № 3, 381—384 (швед.)

Изучены глины из Упсала и Гота Ривер Валлей. Условия осаждения глин сопоставляются с гранулометрич. составом. Распределение $CaCO_3$ и Na в гляциальных и постгляциальных глинах Упсала дискуссионно. М. Я.

43009. Глинистые породы карбона как сырье для производства огнеупоров и строительной керамики. Вапенский (Karbońskie skały ilaste — surowcem dia produkcji wyrobov ogniotrwałych i ceramiki

budowlanej. Wapieński Stanisław.), Zycie gospod., 1954, 9, № 8, 308—310 (польск.)

43010. Связь химии силикатов и геологии. Фёлдвари-Фогль (A szilikátkémia és a geológia kapcsolata. Földváriné Vogl Mária), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1954, **4**, № 1—2, 115—124 (венг.)

Приводятся примеры, когда достижения физ. химии помогают геологам разрешить ряд вопросов, связанных с проблемами магматизма, метаморфизма и выветривания. С. Б.

43011. Химическое исследование бурых глинистых почв континентальной части Испанской Гвинеи. Альбареда, Александр, Кармен-Санчес-Кальво (Estudio guimico-edafico del braunlehm de la Guinea Continental Española. Albareda J. M., Aleixandre V., Carmen Sanchez-Calvo M. del), An. edafol. y fisiol. veget., 1955, **14**, № 4, 184—212 (исп.; рез. нем.)

Изучены хим. состав неорганич. и органич. компонентов, мех. состав и определены некоторые физ.-хим. константы в образцах из 6 почвенных разрезов Испанской Гвинеи. Все почвы носят сиалитовый характер, обусловленный спецификой тропич. климата. pH колеблется между 4,3 и 6,15. Г. В.

43012. Концентрирование меди и цинка некоторыми почвами в нижнем бассейне Миссисипи. Соколов (Occlusion of copper and zinc by some soil materials of lower Mississippi river area. Sokoloff V. P.), Science, 1953, **18**, № 3063, 296—297 (англ.)

43013. О минералогическом изменении руды в экзоконтакте порфиритов на месторождении имени III Интернационала (Средний Урал). Червяковский Г. Ф., Тр. Горно-геол. ин-та (Уральский фил. АН СССР) 1953, № 20, 53—58

43014. Современное состояние и задачи геохимических методов поисков нефти. Алексеев Ф. А., Нефт. х-во 1953, № 10, 33—37; № 11, 29—33

43015. Анализ снега, содержащего охру, выпавшего Каве-дель-Предиль 7 февраля 1951 г. Ди-Кольбертальдо (La neve ocracea caduta a Cave del Predil il 7 febbraio 1951. Di Colbertaldo Dino), Geofis. e meteorol., 1954, **2**, № 3—4, 37—42 (итал.)

Приведены результаты минералогич. и хим. анализа пыли, выпавшей 7 февраля 1951 г. на снег в горной цепи Альп (900 *м* над уровнем моря) и имевшей цвет охры; средний диаметр гранул 25 μ; Отдельно анализирована отфильтрованная талая вода. Минералогич. состав пыли в убывающем порядке: 1) кварциты с различными неопределимыми включениями; 2) слюдяные сланцы; 3) опаловидный кремнезем; вулканич. стекла; 4) кварц в призматич. кристаллах или пластинках с разными включениями. Названные минералы представляют основные компоненты метаморфических пород и эруптивных пород как интрузивных, так и эффузивных. В пыли содержится органич. в-во 16,93% и оно состоит из растительных остатков с незначительным кол-вом диатомовых водорослей речного происхождения. Сравнение пыли, выпавшей в разное время в других местностях, показывает, что она не происходит из Сахары, хотя выпала при южном воздушном течении (сирокко); ее происхождение осталось невыясненным. Н. Х.

43016. Радиоактивность морской воды, вызванная медленными нейтронами. Дюшсен, Нюман (Slow-neutron-induced radioactivity of sea-water. Dyrssen D., Nyman P. O.), Acta radiol., 1955, **43**, № 5, 421—427 (англ.; рез. нем., франц.)

Радиоактивность морской воды вычислена на 1 *г-атом* медленных нейтронов. Приводится простое ур-ние, связывающее соленость воды с ее радиоактивностью. В таблице указана как общая радиоактивность, так и радиоактивность для отдельных изотопов как функция времени. В. К.

43017. Геохимия подземных вод. (В приложении к водам нефтяных месторождений). Шёллер (Géochimie des eaux souterraines. Application aux eaux des gisements de pétrole. Schoeller), Rev. Inst. franç. pétrole, 1955, **10**, № 7, 671—719 (франц.)

Насыщенность нефтяных вод (НВ) $CaSO_4$ при одновременном присутствии H_2S указывает на внедрение чуждых вод в нефтяное месторождение. NO_3 не может присутствовать в больших конц-иях вследствие восстановительных условий. PO_4 не превышает десятых долей *мг/кг*. Упругость CO_2 в НВ может доходить до 7—8 *атм*. Высокое содержание CO_2 объясняется химико-биологическим окислением углеводородом или восстановлением SO_4. При обмене $Na^+ + K^+$ из воды на $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ из породы (при конц-иях Cl > 500 *мг-экв*) очень часто происходит выпадение $CaCO_3$ и $CaSO_4$. При обмене ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$ из воды на $Na^+ + K^+$ из породы) может происходить увеличение CO_3 и SO_4 в НВ. Соотношение K : Na в НВ составляет 0,001—1, практически 0,004—0,27, причем оно является функцией конц-ии Na, ($Na = mK^{1,5}$); NH_4 часто содержится в НВ, иногда в больших кол-вах (100, 200, 400 *мг/кг*). Подобные конц-ии могут содержаться также в вулканич. водах. Определений Li очень мало в НВ; но, повидимому, Li имеет сходный геохим. путь с K и Na. В НВ содержание Ca составляет 0—24 *г/л*. Sr в некоторых НВ встречается в больших кол-вах; соотношение Sr : Ca в НВ близко к морской воде 0,0212. Содержание Fe в НВ 0—754 *мг/л* зависит от величины EH, pH и HCO_3 в водах. Mn мало, а Ni, Co, As нет определений в НВ. НВ содержат довольно много B (до 200 *мг/кг*), соотношение B : Cl в НВ от $n \cdot 10^{-2}$ до $n \cdot 10^{-4}$; обогащение НВ B может объясняться биогенной конц-ией в нефтяных отложениях, в некоторых случаях контактом с эвапоритами. Радиоактивность НВ выше, чем в обычных водах вследствие более сильной радиоактивности нефтеносных пород. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 15889. В. К.

43018. Растворимость кислорода в чистой воде и в морской воде. Трусдейл, Даунинг, Лауден (The solubility of oxygen in pure water and sea-water. Truesdale G. A., Downing A. L., Lowden G. F.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 2, 53—62 (англ.)

Определение O_2 в дистилл. и соленой воде при т-рах 2—40° по несколько модифицированному методу Винклера и с предосторожностями против пересыщения воды O_2 дало значения ниже общепринятых на 3—4% при низких т-рах и на 0,3% при 35°. Эти значения при их применении для вычисления скорости растворения O_2 в воде хорошо согласуются с законом аэрации Аденея и Беккера. В. К.

43019. Распределение элементов в термальных водах, определяемых спектрографически. Лагранж, Ирбен (Répartition des éléments décelables spectrographiquement dans les eaux thermominérales. Lagrange R., Urbain M. P.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1953, **76**, № 4-6, 208—215 (франц.)

43020. Влияние солености на испарение. Харбек (The effect of salinity on evaporation. Harbeck G. Earl, Jr) Geol. Survey Profess. Paper, 1955, **272-A**, 6 p. (англ.)

Обсуждены данные по влиянию солености водн. р-ров на давление пара насыщения (ДПН). испарение и повышение т-ры р-ров. Выводится общее ур-ние,

связывающее соленость с понижением испарения: $[\rho E/(e_0 - e_a)]\ \{(L' + cT_0')[1-n)e_0' - e_a] - (L + cT_0)\times$ $\times (e_0 - e_a) + [0{,}61P/1{,}000]\ [L'(T_0' - T_a) - L(T_0 - T_a)]\} +$ $+ 1{,}136\cdot 10^{-7}\ [(T_0' + 273)^4 - (T_0 + 273)^4] = 0$, где ρ — средняя плотность испаряемой воды, E — среднее ежедневное испарение в *г см*$^{-2}$ *день*$^{-1}$, L' и L — скрытые теплоты испарения рассола и воды в *кал/г* при т-ре поверхности воды T_0°С, e_0 — давление пара насыщения при T_0 в *мбар*, e_a — давление пара в воздухе в *мбар*. c — уд. теплоемкость воды, n — отношение ДПН рассола и воды, P — атмосферное давление в *мбар*. Принимая, что некоторые члены ф-лы постоянны, можно получить зависимость переменных слагаемых. Рассмотрен случай зависимости повышения т-ры и отношения скорости испарения воды и рассола E'/E с изменением солености. Сравнение с эксперим. данными (Adams T. C., Bull, Amer. Meteorol. Soc, 1934, **15**, 35—39) дает удовлетворительные результаты.
Л. Б.

43021. **Химия моря. Сугахара** (海の化學. 菅原健), 化學の領域, Кагаку-норёйки, J. Japan Chem., 1954, 8, № 12, 40—46 (япон.)

43022. **Современные проблемы химии моря. Миякэ** (海洋化學における最近の問題. 三宅泰雄), 化學の領域, Кагаку-норёйки, J. Japan Chem., 1955, **9**, № 1, 3—8 (япон.)

43023. **Соли из воздуха и химический состав воды рек. Эрикссон** (Air borne salts and the chemical composition of river waters. Eriksson Erik), Tellus, 1955, **7**, № 2, 243—250 (англ.)

Карта ежегодного выноса хлоридов реками Скандинавии в сопоставлении с картой содержания Cl^- в атмосферных осадках указывает, что Cl^- в речной воде, в основном приносится атмосферой с моря, причем часть его выпадает с осадками, а другая часть задерживается растительностью и смывается с нее дождем. Кол-во Cl^-, поступающего в реки в результате выветривания горных пород, составляет лишь 1—2% от общего содержания Cl^- в реках. Подобную же зависимость от приноса Cl^- атмосферой дает и карта выноса его реками восточной части США. Отношение других компонентов хим. состава морской воды к Cl^- в дождевой воде значительно выше, чем в морской, так как первые могут поступать в атмосферу и из других источников, в то время как Cl^- легче удаляется из атмосферы. Ввиду существенного влияния состава осадков на состав грунтовых и речных вод неправильно определять величину хим. денудации по конц-ии солей в грунтовых водах.
В. К.

43024. **Результаты гидрохимических исследований кубанских дельтовых лиманов. Бишев Л. Л.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1955, **31**, № 1, 145—150

Общая площадь лиманов разделена на 3 основные зоны. В зоне, свободной от растительности, по всей толще воды отмечено высокое содержание O_2, суточные колебания его незначительны. В зоне, заросшей подводной растительностью, гидрохим. режим зависит от местоположения лимана и видового состава растений. Отмечены случаи дефицита O_2 в придонных слоях воды. В зоне зарослей тростника наблюдается по всей толще воды резкая стратификация т-ры, O_2, содержания органич. в-ва, присутствие H_2S (до 4 *мг/л*). Если поверхностные воды в среднем насыщены O_2, то на глубине 15—20 *см* O_2 отсутствует. Поведение рыбы в лиманах находится в тесной связи с гидрохим. режимом.
О. Ш.

43025. **О скорости распада органического вещества фитопланктона Таганрогского залива. Горшкова Т. И.,** Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, 112—113

Поставлены опыты по изучению скорости распада органич. в-ва отмершего фитопланктона: преобладающей формой была сине-зеленая водоросль *Anabaena sp.* Определяли влажность свежего фитопланктона, содержание С, N и Р, скорость распада и состав газа при этом распаде. В 5-*л* склянке 0,6592 *г* влажного фитопланктона заливали 3 *л* воды из Таганрогского залива. Контрольную воду и фитопланктон хранили в термостате в темноте при т-ре 25° и периодически встряхивали. Наблюдения показали быстрый распад фитопланктона. Через 4 дня был получен максимум продуктов распада. Для интенсификации брожения водоросли заливали морской водой с добавлением питательных минер. солей (KH_2PO_4 0,8 *г*; NaH_2PO_4 0,2 *г*; NH_4Cl 1,0 *г*; $MgSO_4$ 0,7 *г*; следы соли Мора и NH_4MoO_4). Опыт проводили при комнатной т-ре 6,5 месяцев до полного прекращения газообразования. Вначале происходило очень интенсивное брожение с образованием газов, в составе которых преобладал метан. Установлено, что летом в Азовском море и в Таганрогском заливе распад отмершего планктона происходит очень быстро в самой толще воды. После распада малостойкого органич. в-ва, составляющего ~80%, происходит осаждение остаточного органич. в-ва и дальнейшее медленное разложение и захоронение его в грунте.
А. Ф.

43026. **К хемостратификации залежи сапропелей озера. Б. Тарас-Куль. Титов Е. М.** В сб.: Сапропели группы тюменских озер и их лечебные свойства. Тюмень, Книгоиздат, 1955, 87—94

Пигменты, обнаруженные методом спектрального абсорбционного анализа, в верхних кремнеземистых слоях (мощностью 3—4 *м*) сапропеля, состоят из каротиноидов и омыленного хлорофилла. Значительное кол-во пигментов такого же состава имеется и в нижнем слое сапропеля вишневого цвета. Бензольный экстракт из этого слоя содержит каротин β-ряда (1,7 *мг* на 100 *г* сухого сапропеля) и его изомеры. Спирт. экстракт из этого слоя сапропеля содержит большие кол-ва кислородсодержащего каротиноида, который и придает слою вишневый цвет. Залежь сапропеля исследованного озера богата битумами; так для слоя сапропеля вишневого цвета кол-во их составляет свыше 14% органич. в-ва.
В. Д.

43027. **Гидрохимическая характеристика Днепровского водохранилища после его восстановления. Ровинская Р. С.,** Вестн. Н.-и. ин-та гидробиол., Днепропетровск, 1955, **11**, 17—27

Приводятся данные с 1947 г. (год восстановления плотины Днепрогэса) по 1952 г. Сумма ионов в воде Днепровского водохранилища 200—550 *мг/л*. Преобладающие ионы Са и HCO_3, общая жесткость 8—9°. В первые годы восстановленного водохранилища наблюдалось резкое ухудшение кислородного режима, в последующие годы в поверхностных слоях имеет место пересыщение O_2, в придонных слоях — большой дефицит O_2 вплоть до его исчезновения, особенно в нижней части водохранилища. Окисляемость воды 7—23 *мг* O_2 на 1 *л*, цветность 25—85°, прозрачность по шрифту 8—38 *см*. Повышенное содержание азотсодержащих соединений в первые годы после восстановления водохранилища происходит за счет выщелачивания их из почвы и разложения растительности, в последующие годы — за счет промышленных и бытовых загрязнений. Химизм заливов (за исключением Самарского) по сравнению с основным водохранилищем не обнаруживает существенных различий. Приводятся графики изменения ряда компонентов хим. состава воды по стержню водохранилища от г. Днепропетровска до плотины.
В. К.

43028. Кислород подземных вод и его геохимическое значение. Германов А. И., Изв. АН СССР, сер. геол., 1955, № 6, 70—82

Кислород атмосферы, растворяясь в подземных водах, проникает на десятки и сотни *м* (до 900) ниже уровня грунтовых вод. Конц-ия обычно <3 *мг/л*. Глубина проникновения O_2 зависит от скорости длины пути и состава пород. O_2 участвует в процессе гипергенеза, причем р-ции идут при его дефиците, не захватывая всей массы окисляющихся минералов. Приводятся примеры сульфидных месторождений. В районах гидротермальной деятельности в зоне кислородных вод возможно образование окислов Fe и других минералов с высокими формами валентности элементов. Приводятся схемы вероятного минералообразования. А. П.

43029. «Восстановленные» воды. Герб («Reduzierte» Wasser. Gerb Lothar), Gas- und Wasserfach, 1953, **94**, № 6, 157—161 (нем.)

Классификация подземных вод Баварии. Начало см. РЖХим, 1953, 5422. В. К.

43030. Минеральные воды Мацонка. Чаяги (Maconkai ásványvizek. Csajághy Gábor), Hidrológiai közlöny, 1953, **33**, № 7-8, 281—282 (венг.)

43031. Геохимические особенности подземных вод, связанных с погребенными и наземными торфяниками. Остапеня, Каган (Гідрахімічныя асаблівасці падземных вод, звязаных з пахаванымі і наземнымі тарфянікамі. Астапеня П. В., Каган Ц. А.), Весці АН БССР, 1954, № 1, 177—180 (белорусс.)

См. РЖХим, 1955, 371.

43032. Исследование иловых отложений соляных озер (лечебной грязи) методом разбавления. Данильченко П. Т., Потемкин К. Н., Тр. Крымск. фил. АН СССР, 1953, **4**, № 1, 35—44

Метод разбавления заключается в том, что к навеске грязи прибавляют разные кол-ва воды и определяют в этих р-рах коэфф. лучепреломления. Этот метод дает возможность определить: процентное содержание растворенных солей в грязи, конц-ию грязевого р-ра и его кол-во, кол-во свободной воды, из расчета, что между конц-ией р-ра и его кол-вом имеет место обратно пропорциональная зависимость, которая графически выражается гиперболой, отнесенной к осям координат, как к асимптотам. Метод проверен на образцах Майкопского и Сакского озер, происходящие при небольших разбавлениях адсорбция и десорбция компонентов грязи и переход в р-р $CaSO_4$ и $CaCO_3$ практически значения не имеют. М. Я.

43033. Гидрохимическая характеристика ирригационных систем Шаарихан-Сая и Шахимардан-Сая в Ферганской долине Узбекской ССР. Безрукова Т. И., Тр. ин-та зоол. и паразитол. АН УзССР, 1955, **4**, 79, 130

43034. Вода в Терме Ди Фольяно (Латина). Таленти, Борджоли (L'acqua delle Terme di Fogliano (Latina). Talenti Mario, Borgioli Natale), Chimica, 1955, **31**, № 6, 241—244 (итал.)

Источник (И) из артезианского колодца глубиной 1020 *м*, пробуренного для изыскания нефти. Дебит И 85 *л/с.*; т-ра воды 56,4°C, запах серный, вкус соленосернистый, pH 8,5 при 18°. И нерадиоактивен. Плотный остаток при 180° 12,4320 *г/л*. Хим. анализ (*г/л*): K^+ 2,0691; Na^+ 1,6060; Ca^{2+} 1,1685; Mg^{2+} 0,2786; присутствуют Sr^{2+}, Fe^{3+}, следы Li, Al, B; Cl^- 4,7425; J^- 0,0278; Br^- 0,0905; HCO_3^- 2,9389; SO_4^{2-} 0,8477; HS^- 0,1210; растворенные газы (*см³/л* при 0° и 760 тор): CO_2 673,55; H_2S 82,25; инертные газы 3,05. Общее кол-во H_2S определяли иодометрически (0,2443 *г/л*); кол-ва свободного и связанного H_2S вычисляли по методу Ауэрбаха — свободный H_2S=3,685 и связанный = 3,5 *ммоль/л*. Совершенно стерилен; классифицируется как горячий минер., серный, солено-бромо-иодистый, двууглекислосернокислый — щелоч.-земельный. Н. Х.

43035. Присутствие кобальта в минеральных источниках. I. Тории (鑛泉中のコバルトの分布について. 第1報. 鳥居鉄也), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 6, 707—710 (япон.)

Предложен метод колориметрич. колич. определения небольших кол-в Co в минер. источниках с помощью ортонитрозорезорцинмонометилэфира. При этом методе нет необходимости отделять железо и другие элементы, находящиеся в большом кол-ве в источниках. В кислых квасцовых и кислых железно-купоросных источниках (по японской классификации) со сравнительно большим содержанием Fe обнаружено 1—6 *γ/л* Co. В двух кислых источниках, содержащих очень большое кол-во Fe, содержание Co также велико: 4,40; 1,71 *мг/л*. В нейтр. и щел. источниках Co не был обнаружен. Его содержание, повидимому, ниже 0,3 *γ/л*. Л. Л.

43036. Определение иода в природных водах. Хлорид натрия как реактив при каталитическом восстановлении ионов церия. Дубравчич (Determination of iodine in natural waters. (Sodium chloride as a reagent in the catalytic reduction of ceric ions). Dubravčič M.), Analyst, 1955, **80**, № 949, 295—300 (англ.)

Предлагаемый метод представляет некоторое видоизменение метода автора (РЖХим, 1955, 40417) и позволяет определять весь неорганич. иод в пробе воды в 14 *мл* без ее концентрирования с ошибкой менее ±0,3 *γ/л*. Прибавляемый в р-ры NaCl препятствует образованию каталитически неактивного иодата и предотвращает вредное влияние ионов серебра и ртути на определение. В. К.

43037. Методика определения ионов брома и иода при анализе природных вод. Гончарова И. А., Гидрохим. материалы, 1955, **23**, 138—157

См. РЖХим, 1956, 12715. В. Б.

43038. Определение кальция в природных водах фотоколориметрическим методом. Чернова А. К., Трипольская Ф. Б., Науч. зап. Днепропетр. ун-та, 1953, **43**, 93—98

43039. Определение сульфатов в природных водах фотоколориметрическим методом. Чернова А. К., Резник Б. Э., Балаянц С. А., Науч. зап. Днепропетр. ун-та, 1953, **43**, 35—91

43040. Практические инструкции по определению солености морской воды методом титрования Мор-Кнудсена. Томсен (Intsructions pratiques sur la détermination de la salinité de l'eau de mer par la méthode de litrage de Monr-Knudsen. Thomsen Helge), Bull. Inst. océanogr., 1954, № 1047, 20 (франц.)

Содержание Cl в морской воде определяется по ф-ле Cl = 0,3285234Ag, где Ag — число грамм чистого серебра, необходимого для осаждения ионов галогенидов в 1 *кг* морской воды. Соленость равна массе солей, растворенных в 1 *кг* морской воды (S = 0,030 + 1,8050 Cl) с переводом карбонатов в окислы и замены Br и J хлором. S находят по таблицам Кнудсена как функцию содержания Cl. Принцип анализа основан на сравнении одинаковых объемов $AgNO_3$, израсходованных на титрование проб морской и эталонной воды. Описаны пипетки и бюретки Кнудсена, способы взятия проб воды, титрования и вычисления результатов. И. Б.

43041. Определение дейтерия в некоторых водах методом температурного поплавка. Живанович (Одређивање садржаја деутеријума у неким водама методом температурског пловка. Живановић

Мирјана), Гласник хем. друштва, 1954, **19**, № 3, 165—168 (серб., рез. англ.)

Дейтерий определялся в водах: 1) Адриатического моря, 2) рассола, 3) оз. Македонии с гл. 214 *м*. 4) кристаллизац. из $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и др. Плотность образцов проверялась пикнометрич. методом. Получено в $\Delta d \cdot 10^{-6}$ 1) 2,1 и 2) 12, 3) 0,3, в др. объектах в пределах ошибки опыта. М. Я.

43042 Д. **Петрографо-тектонические исследования в Лужицком гранитном массиве на границе Западных Лужиц, против Восточнолужицких диоритов, в области заворачивания варисских дуг.** Мебус (Petrographisch-tektonische Untersuchungen im Lausitzer Granitmassiv an der Grenze des Westlausitzer-gegen des Ostlausitzer Granodiorit im Bereich der Umbiegung des variskischen Bogens. Möbus Günter. Diss., Math.-naturwiss. F., Berlin, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr. 1955, **B**, № 19, 1372 (нем.)

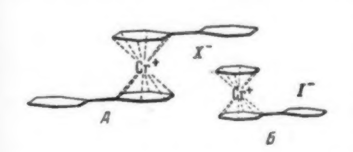
См. также: Структура и состав минералов 42372, 42373, 42376, 42389, 42390, 42400—42402, 42404. Анализ минералов, руд, почв и пород 43474, 43509, 43510, 43526, 43529, 43533, 43555, 43912, 45819

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

43043. **Новая роль хрома.** Зейсс (A new role for chromium. Zeiss Harold H.), Yale Scient. Mag., 1955, **29**, № 4, 14—16 (англ.)

На основании результатов восстановления гидроокиси пентафенилхрома (I), иодидов тетра- (II) и трифенилхрома (III) с помощью $LiAlH_4$ в эфире (из I получен дифенил (IV) и фенол, из 1 моля II — 2 моля IV, из 1 моля III— 1 моль IV и 1 моль бензола) и изучения физ. свойств (спектры, парамагнетизм с $\mu = 1{,}7$) для I и II предложена структура *А*, где $X = OC_6H_5$ и J соответственно; для III — *Б*. У атома хрома, расположенного между двумя ароматич. системами, за счет π-электронов ароматич. ядер возникает оболочка Kr. Положительный заряд хрома рассредоточен по ароматич. системам, которые становятся в результате этого активированными по отношению к атаке отрицательными группами (напр., ионами H^-). Последнее обстоятельство доказывается наличием дейтерия в IV, полученном при восстановлении этих соединений, $LiAlD_4$. Г. Д.

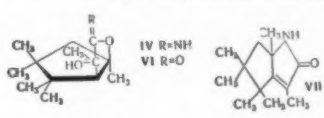


43044. **О структуре петрозелиновой кислоты.** Плисов А. К., Быковец А. И., Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти, 1955, **6**, 51—56

Химическим путем подтверждены *цис*-конфигурация петрозелиновой к-ты (*цис*-I) и *транс*-конфигурация петрозэладиновой к-ты (*транс*-I). Так найдено, что метиловый, пропиловый и бензиловый эфиры петрозелиновой к-ты (*цис*-II, *цис*-III, *цис*-IV) омыляются медленнее, чем соответствующие эфиры петрозэладиновой к-ты (*транс*-II, *транс*-III, *транс*-IV). В то же время *цис*-I, II, III и IV окисляются и гидрируются быстрее, чем *транс*-I, II, III и IV. Эфиры к-т получены этерификацией в присутствии H_2SO_4: *цис*-IV, т. кип. 218°/1 *мм*, d^{23} 0,9315, n^{20} 1,4825; *транс*-IV, т. кип. 229°/2—3 *мм*, d^{20} 0,9372, n^{23} 1,4842. Н. В.

43045. **Некоторые реакции 1,3,3,4,4-пентаметил-2-ацетилциклопентанола-1.** Колобельский, Виман (Some reactions of 1 : 3 : 3 : 4 : 4-pentamethyl-2-acetylcyclopentan-1-ol. Kolobielski Marian, Wiemann Joseph), Chemistry and Industry, 1954, № 38, 1178—1179 (англ.)

Согласно новым данным (см. РЖХим, 1956, 15944) ранее полученному из 1,3,3,4,4-пентаметил-2-ацетилциклопентанола-1 (I) и HCN (II) соединению, ошибочно принятому за лактам (III) (см. РЖХим, 1956, 9712), приписывается строение иминолактона (IV). Строение IV подтверждается образованием 1,3,3,4,4-пентаметил-2-ацетилциклопентена-1 (V) (и выделением II) при нагревании IV с разб. KOH, что несовместимо со строением III. *Цис*-I и *транс*-I в этих же условиях образуют V. IV в разб. HCl превращается в оксилактон (VI), стойкий к действию к-т, а под действием горячей 25%-ной HCl IV превращается в α, β-ненасыщ. лактам (VII), т. пл. 170,5—171,5°. Г. Н.



43046. **Аномальное УФ-поглощение некоторых гетероциклических систем.** Георгян (Abnormal ultra-violet absorption in some heterocyclic systems. Georgian V.), Chemistry and Industry, 1954, № 30, 930—931 (англ.)

Конденсацией 2,5-дигидро-3-метокси-β-аминоэтилбензола (I) (т. кип. 86—88°/1,2 *мм*); оксалат (т. пл. 114,5—115°), с изованилином получен 3-окси-4-метоксибензаль-N-[β-(2′, 5′-дигидро-3′-метоксифенил)-этил]-имин (II), т. пл. 100,2—101,5°. Циклизацией II с помощью моногидрата *п*-толуолсульфокислоты в диоксане получен 1-(3′-окси-4′метоксифенил)-6-кето-$\Delta^{5,10}$-октагидроизохинолин (III), т. пл. 107—112°; N-формилпроизводное, т. пл. 184,8—186,0°. Строение III доказывается близостью кривой поглощения его α, β-ненасыщ. карбонильной системы ($\lambda_{макс}$ 230 *мμ*, $\varepsilon_{макс}$ 11 000), полученной вычитанием из УФ-спектра поглощения III спектра его дигидропроизводного, т. пл. 70—72°, с кривой поглощения 2-метил-6-кето-$\Delta^{5,10}$-октагидроизохинолина (IV), $\lambda_{макс}$ 232 *мμ*; пикрат, т. пл. 196—198°; иодметилат, т. пл. 209—210°, $\lambda_{макс}$ 221 *мμ*. IV был синтезирован однозначным путем из 1-метил-3-карбэтокси-4-кетопиперидина, конденсацией с метилвинилкетоном получен 2-метил-6-кето-9-карбметокси-10-оксидекагидроизохинолин, т. кип. 143—150°/0,4 *мм*; пикрат, т. пл. 185—186,5° (разл.), который обработкой с HCl был превращен в IV. Автор предполагает, что полученный ранее (см. РЖХим, 1955, 3772) кетооктогидроизохинолин имеет строение IV и не является 6-кето-$\Delta^{7,8}$-производным, как предполагают указанные исследователи. Смещение характеристич. поглощения IV в сторону коротких волн объясняется повышением

энергии ионного возбужденного состояния по сравнению с основным состоянием системы за счет ассоциации диполярных молекул **IV**. Н. С.

43047. Стереоизомерия в циклогексеновом ряду: существование двух 2,6-*транс*-2^1,2^2-дигидро-2^2-метил-α-иронов. Н а в (Stéréoisomérie cyclohexénique: existence de deux dihydro-2_1, (2_1-*trans* 2,6)-méthyl-2_2, α-irones. N a v e s Y v e s - R e n é), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 18, 1781—1783 (франц.)

Гидрирование на скелетном Ni 2,6-*транс*-2^2-метил-α-ирона (*транс*-**I**) протекает труднее, чем α-иронов. В случае *цис*-**I** гидрирование не избирательно и приводит к смеси 2^1, 2^2-дигидропроизводного (**II**); семикарбазон (СК), т. пл. 190—191°; динитрофенилгидразон (ДНФГ), 140—141°, и 3,4-дигидропроизводного (**III**); СК, т. пл. 189—190°; ДНФГ, 163—164°. Показано, что при гидрировании *транс*-**I** тоже образуются два дигидрокетона (**IVa** и **IVб**): СК **IVa**, т. пл. 190,5—191,5; ДНФГ **IVa**, 124—125°; СК **IVб**, 149,5-150,5°; ДНФГ **IVб**, 129—130°. Гидрированием 2^2-метил-β-ирона получено одно 2^1, 2^2-дигидропроизводное (**V**); СК **V**, т. пл. 157,5—158,5°;

ДНФГ **V**, 158—159°. УФ-спектры (в сп.). СК **II**, СК **IVa**, СК **IVб**, СК **V** имеют $\lambda_{макс} \sim 226$ *мμ* ($\varepsilon \sim 13000$); ДНФГ **II**, ДНФГ **IVa**, ДНФГ **IVб**, ДНФГ **V** (в $CHCl_3$) $\sim$ 363—367 (23000). Гидролизом СК **IVa** и СК **IVб** получены чистые: **IVa**, т. кип. 104—105°/1,8—1,9 *мм*, d_4^{20} 0,9191, n_D^{20} 1,47966, и **IVб**, 105—105,5°/1,8—1,9 *мм*, 0,9205, 1,47980. Получены ИК-спектры ($см^{-1}$): **IVa**, **IVб**. Показано, что гидрирование **IVa** и **IVб** приводит к смеси двух 2,6-*транс*-тетрагидро-2-метилиронов, стереоизомерных у $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$. Автор полагает, что **IVa** и **IVб** можно изобразить в виде «полукресел», где $C_{(2)}$, $C_{(3)}$, $C_{(4)}$ и $C_{(5)}$ лежат приблизительно в одной плоскости. Изомеры различаются положением C_1 и C_6 относительно этой плоскости. Заместитель с кетогруппой экваториален в обеих конфигурациях. Переход из одной конфигурации в другую, легко осуществимый в случае **I**, затруднен для дигидропроизводных. Автором получен также один из рацемич. 2^2-метил-β-иронов; СК, т. пл. 186—187°; фенил-4-семикарбазон, 177—178°; ДНФГ, 157,5—158,5°. Н. В.

43048. Конформация шестичленного кольца, конденсированного в *цис*-1,2-положении с пятичленным кольцом. И л и л, П и л л а р (The conformation of a six-membered ring *cis*-1,2- fused to a fivemembered ring. E l i e l E r n e s t L., P i l l a r C o n r a d), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3600—3604 (англ.)

Для получения дополнительных объяснений большей стабильности *цис*-гидриндановой системы по сравнению с *транс*-системой исследовано окисление *цис*-2-оксагидриндан-*цис*-диола-5,6 (*цис*-**I**) и *цис*-2-оксагидриндан-*транс*-диола-5,6 (*транс*-**I**) с помощью $Pb(OOCCH_3)_4$ (**II**). Известно два объяснения большей стабильности системы с кольцами, конденсированными в *цис*-положении: а) шестичленное кольцо находится в форме «ванны»; б) шестичленное кольцо представляет собой деформированное «кресло» (Angyal S. J., MacDonald C. G., J. Chem. Soc., 1952, 686). Настоящая работа подтверждает второй взгляд. Из литературных данных (Criegee R., и др., Liebigs Ann. Chem., 1933, **507**, 159) следует, что разница в скорости окисления *цис*- и *транс*-циклогександиолов-1,2 (*цис*-и *транс*-**III**) с помощью **II** невелика, а для *цис*- и *транс*-циклопентандиолов-1,2 (*цис*- и *транс*-**IV**) эта разница значительна. Авторы показывают, что разница в скорости окисления *цис*-**I** и *транс*-**I** незначительная и для сравнения повторяют окисление **III** и **IV** (окисление с помощью **II** в 99,5%-ной CH_3COOH, 25°, пробы периодически разлагаются р-ром, содержащим 0,15% NaJ и 0,5% CH_3COONa и оттитровываются $Na_2S_2O_3$: **I**, $k^a_{цис}$ 5,48, $k^a_{транс}$ 0,323, $k_{цис} / k_{транс}$ 17; **III** 8,11, 0,316, 21,5; **IV**, *цис*-окисляется слишком быстро, чтобы можно было измерить, 21,4 $k_{цис} / k_{транс}$ велико. Так как из этих данных следует, что соотношение скоростей окисления *цис*-и *транс*-**I** ближе к соотношению для **III**, чем для **IV**, авторы делают вывод, что в **I** шестичленное кольцо представляет собой деформированное «кресло», так как известно, что такова конформация **III**. **IV**, напротив, по расположению OH-групп имитирует шестичленное кольцо в форме «ванны». Такое заключение подтверждено изучением ИК-спектров: *цис*-и *транс*-**I**, подобно *цис*- и *транс*-**III**, имеют два максимума для OH-групп (свободная OH и OH, связанная водородной связью), а у *транс*-**IV** второго пика нет, так как OH-группы у него отстоят слишком далеко друг от друга и водородная связь невозможна (РЖХим, 1955, 51302). Для сравнения получен *эндо*-4,7-эндометилен-2-оксагидриндан-*цис*-диол-5,6 (*цис*-**V**). Показано, что *цис*-**V** окисляется **II** с чрезвычайно большой скоростью. *транс*-**V** получить не удалось. Авторы оставляют открытым вопрос об *экзо*- или *эндо*-положении гидроксилов в **V**, так как хотя при окислении $KMnO_4$ обычно образуются *экзо*-диолы в ИК-спектре *цис*-**V** наблюдается три максимума за счет гидроксилов, связанной ВС. Если третий максимум (3425 $см^{-1}$) обусловлен водородной связью OH-группы с эфирным O-атомом, то гидроксилы в *цис*-**V** занимают *эндо*-положение. Кипятят 45 мин. 30,5 *г* $LiAlH_4$ в 1000 *мл* эфира, прибавляют 134,5 *г* диэтилового эфира *цис*-Δ^4-тетрагидрофталевой к-ты (кипячение 2,5 часа) и получают *цис*-Δ^4-тетрагидрофталевый спирт (**VI**), выход 80%, т. пл. 32,5—34,5° (из бзл.-технич. гексана), т. кип. 106—107°/0,1 *мм*. Из 0,25 моля **VI** в 100 *мл* пиридина и 0,25 моля *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (прибавление 20 мин., нагревание 15 мин.) синтезируют *цис*-2-окса-Δ^5-тетрагидроиндан (**VII**), выход 82%, т. кип. 63—64°/13 *мм*, n_D^{25} 1,4884. 12,8 *г* **VII** в 125 *мл* воды окисляют р-ром 14 *г* $KMnO_4$ в 300 *мл* воды (4—5°) и получают *цис*-**I**, выход 56%, т. пл. 100—104° (из $CHCl_3$-технич. гексана) (получен в виде двух полиморфных форм; второй эпимер не обнаружен); *бис*-3,5-динитробензоат, т. пл. 195—197° (из сп.-этилацетата). 0,168 моля **VII** прибавляют к 24 *мл* 30%-ной H_2O_2 в 100 *мл* 90%-ной HCOOH ($\sim$40°, 3,5 часа) и получают после отгонки HCOOH (60°, вакуум), гидролиза эфиров (20 *г* NaOH в 40 *мл* воды, 45°, 15 мин.) и экстракции с помощью $CHCl_3$ *транс*-**I** выход 48%, т. пл. 130—132° (из $CHCl_3$-технич. гексан). 2 *г* *цис*-**I** окисляют р-ром 6 *г* **II** в 250 *мл* лед. CH_3COOH (34°, 0,5 часа) и получают ненасыщ. альдегид (**VIII**) в виде вязкой массы. **VIII** выделяют в виде его 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 204—205° (из сп.-этилацетата). *цис*-**V** синтезируют из диметилового эфира бицикло-[2,2,1]-гептен-5-*эндо*-*цис*-дикарбоновой-2,3 к-ты (**IX**), тем же путем, что *цис*-**I** из диэтилового эфира тетрагидрофталевой к-ты. **IX**, т. кип. 141—142°/13 *мм* n_D^{23} 1,4836. Продукт восстановления **IX** с помощью $LiAlH_4$, выход 84%, т. п. 84—87°. Циклизацией его полу-

чают соответствующее окса-соединение (**XI**), выход 82%, т. пл. 91°. **XI** окисляют $KMnO_4$ до *цис*-**V**, выход 32%, т. пл. 71—72° (из $CHCl_3$-технич. гексана). Н. В.

43049. Система обозначения стереоизомеров. Терентьев, Потапов, Кост, Цукерман (Ein System zur Bezeichnung von Stereoisomeren. Terentjew A. P., Potapow W. M., Kost A. N., Zuckermann A. M.), Chem. Technik, 1955, 7, № 10, 579—584 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 12754.

43050. Оптически активные вещества в лаборатории и в природе. Терентьев А. П., Потапов В. М., Природа, 1955, № 5, 35—44

Популярная статья о значении оптически активных в-в, методах их получения расщеплением рацематов, частичным и абс. асимметрич. синтезом, возможных путях образования в природе. П. В.

43051. Количественная трактовка выходов изомеров при электрофильном замещении в ароматических соединениях. Мак-Гэри, Окамото, Браун (A quantitative treatment of isomer distribution in aromatic electrophilic substitution. McGary Charles W., Jr, Okamoto Y., Brown Herbert C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3037—3043 (англ.)

Электрофильное замещение (ЭЗ) в ароматич. ядре поддается колич. трактовке по ур-нию типа Гамметта, если вместо значений σ констант заместителей при р-ции боковых цепей использовать спец. значения (σ^+), так что $\lg k_j = \rho\sigma^+$, где k_j — константа парц. скоростей ЭЗ и ρ — константа р-ции. На основании имеющихся данных по k_j для р-ций хлорирования (Cl_2 в CH_3COOH; 24°), хлорметилирования (CH_2O в $CH_3COOH + HCl$ и $ZnCl_2$; 60°); нитрования [CH_3COONO_2 в $(CH_3COO)_2O$ при 18°: HNO_3 в 90%-ной CH_3COOH при 45°]; меркурирования $(CH_3COO)_2Hg$ в $CH_3COOH + HClO_4$ при 25°, при 50° и при 75°; $(CH_3COO)_2Hg$ в CH_3COOH при 50°, при 70° и при 90°); детриметилсилилирования; сульфонирования, изопропилирования и величинам основности (в HF и в $HF + BF_3$) толуола рассчитаны значения $\lg n_j / \lg м_j = \sigma^+_{n\text{-}CH_3} / \sigma_{м\text{-}CH_3} = 4{,}24$. Предполагая $\sigma^+_{м\text{-}CH_3} = \sigma_{м\text{-}CH_3}$ (=−0,069)(ввиду малой полярности и малой тенденции к сопряжению CH_3-группы), можно получить значения $\sigma^+_{n\text{-}CH_3}$ (−0,293) и ρ для этих р-ций. Принимая среднее значение ρ для нитрования $5{,}92 \pm 0{,}10$, получены значения σ^+ ряда *м*- и *n*-заместителей, из которых следует, что в то время как $\sigma^+_м = 0{,}902\sigma_м \approx \sigma_м$, σ^+_n значительно отличается от σ_n; σ^+_n подчиняется эмпирически найденному ур-нию $\sigma^+_n = \sigma^* - 0{,}134$, где σ^* большее из двух значений σ, присущих *n*-заместителям. Значения отношений *n*/*м* изомеров, полученных, на основании вычисленных констант, по ф-ле: $\lg(n/м) = \rho(\sigma^+_n - \sigma_м) - \lg 2$, хорошо совпадают с опытными данными для нитрования соединений RC_6H_5 (**I**), где R=NO_2, CN, SO_2CH_3, CHO, $CO_2C_2H_5$, CO_2CH_3, COOH, $CONH_2$, $NHCOC_6H_5$, NH_2, F, Cl, BrJ, CH_3, C_2H_5, $CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$, OH, $Si(CH_3)_3$, CF_3, $N(CH_3)_3$, за исключением **I** R = CHO (возможно, из-за слишком высокого значения σ^* CHO-группы), NH_2 (вероятно, потому что реагирует не NH_2, а ион анилиния), $Si(CH_3)_3$, CF_3, $N(CH_3)_3^+$ (возможно, потому, что эмпирич. метод вычисления σ^+ в этих случаях не пригоден). Если ρ_0 (константа р-ций в ортоположениях) равно ρ в случае хлорирования и нитрования, где отсутствуют *o*-эффекты, то для хлорметилирования и других р-ций с значительными стерич. факторами $\rho_0 \neq \rho$ и $\lg o_f \rho = {}_0\sigma^+_0$. Так как $\lg k_j = \rho \lg k^0_j + (\rho_0 - \rho)\,\varepsilon\sigma^+_0$; где k_j и k^0_j — относительные скорости ЭЗ в положении *j* двух сравниваемых р-ций, зависимость $\lg k_j$ от $\lg k^0_j$ может быть изображена прямыми с наклоном ρ и отрезками : *o* (отсутствие *o*-групп), $(\rho_0 - \rho)\sigma^+_0$ (одна *o*-группа) и $2(\rho_0 - \rho)\sigma^+_0$ (две *o*-группы). Аналогично, при отсутствии связи между *n*-, *м*-и *o*-факторами зависимость изображается шестью прямыми. В случае полизамещ. C_6H_6: $\lg \varepsilon k_j = \lg \varepsilon k'_j \rho / \rho'$, где $\rho'\mu$ относится к р-ции сравнения. Для того, чтобы зависимость была линейной (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3570; РЖХим, 1956, 15916) $\lg \varepsilon k_j = (\rho / \rho') \lg \varepsilon k'_j$, что может иметь место при $\rho / \rho \approx 1$, либо если один из членов ε большой. Отсюда следует, что отношения логарифмов скоростей ЭЗ могут в общем случае и не быть линейными. Вычислены значения ρ, ρ_0, $\rho_м$, ρ_n, σ^+, σ^+_0, $\sigma^+_м$ для перечисленных выше р-ций и приведенных заместителей при **I**. Г. П.

43052. Стереохимия первичного углеродного атома. II. Сложные эфиры оптически активного бутанола-1-*d*. Сольволиз бутил-1-*d*-брозилата. Стрейтуйсер (Stereochemistry of the primary carbon. II. Esters of optically active butanol-1-*d*. Solvolysis of butyl-1-*d* brosylate. Streitwiesser Andrew, Jr.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1117—1122 (англ.)

Химическая чистота дейтерированного (—)-бутанола-1-*d* (**I**), $[\alpha]^{25}_D$ $-0{,}036 \pm 0{,}002°$, $[\alpha]^{25}_{5461}$ $-0{,}044 + 0{,}002°$, полученного по несколько измененному методу (Ср. сообщение I РЖХим, 1954, 41083), подтверждается постоянством величины оптич. вращения при 3-кратной перегонке, перекристаллизации кислого фталата **I**, $[\alpha]^{25}_D + 0{,}070$ (*c* 25; ацетон) из бензолациклогексана и при регенерации из него **I** путем щел. гидролиза. Описаны эфиры **I**: *н*-бутил-1-*d*-формиат (**II**) (получ. кипячением **I** с HCOOH 24 часа), $[\alpha]^{25}_D + 0{,}12 \pm 0{,}002°$ $[\alpha]^{25}_{5461} + 0{,}147 \pm 0{,}005°$, —ацетат (**III**) (действием на **I** CH_3COCl с пиридином в пентане), $[\alpha]^{25}_D + 0{,}094 \pm 0{,}001°$, $[\alpha]^{25}_{5461} + 0{,}111 \pm 0{,}001°$ и *n*-бромбензолсульфонат (брозилат) (**IV**), $[\alpha]^{25}_D + 0{,}015 \pm 0{,}003°$, $[\alpha]^{25}_{5461} + 0{,}011 \pm 0{,}005°$. Сольволиз **IV** в HCOOH или CH_3COOH проходит с обращением конфигурации и сопровождается незначительной рацемизацией. По предложенному автором механизму обращение происходит через промежуточный ковалентнесольватированный ион карбония, который образует с молекулой р-рителя (S) нормальную sp^3-связь или может замещаться S, давая рацемат через симметричный промежуточный комплекс.

S → C—X → S···C···X → $^+$S—C + X^-

V → S···C···S → $^+$S—C + C—S^+

X=*n*-$BrC_6H_4SO_3$, S=HCOO или CH_3COO

Измерены скорости сольволиза **IV** при т-рах 60 и 99,4°; $\Delta E_{акт}$ в *кал/моль* у $\Delta S_{акт}$ энтр. ед. равны соответственно в HCOOH 19,5, —26, в CH_3COOH 24,1, —18. Отмечено хорошее совпадение величин $\alpha_{5461} / \alpha_D - 1{,}21 \pm 0{,}04$ у **II** и $1{,}18 \pm 0{,}02$ у **III** с найденными для сложных эфиров вторичных алифатич. спиртов (ср. Pickard R. H., Kenyon J., J. Chem. Soc., 1914, 105, 830). Ю. С.

43053. Катализируемый основаниями метанолиз *l*-ментиловых эфиров *м*- и *n*-алкилбензойных кислот. Ньюман, Истербрук (Base-catalyzed methanolysis of *l*-menthyl *m*- and *p*-alkylbenzoates.

Newman Melvin S., Easterbrook Eliot K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3763—3766 (англ.)

С целью изучения эффекта алкильных групп в р-циях типа присоединения к карбонилу определены скорости метанолиза *l*-ментиловых эфиров алкилбензойных к-т (МЭА) в присутствии CH_3ONa. Синтезированы МЭА, содержащие в *мета*- или *пара*-положении заместители: CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7 и *трет*-C_4H_9. Метанолиз исследованных МЭА протекает медленнее, чем метанолиз *l*-ментилового эфира бензойной к-ты. Скорость метанолиза МЭА возрастает с усложнением алкильного заместителя, что объясняется для *пара*-замещ. преобладанием влияния гиперконъюгации над индукционным эффектом. В ряду *мета*-замещ. гиперконъюгация не имеет значения, и полученные результаты объясняются наличием пространственных факторов. Приведены значения констант первого порядка k_1 скорости метанолиза для 30 и 39,95°, при конц-ии МЭА 0,0799—0,0906 *моля/л* и конц-ии CH_3ONa 0,0517—0,1165 *моля / л*. Перечисляются заместитель в МЭА, т. кип. в °С при 0,5—0,8 *мм*, n^t_D, t, $k_{30}\cdot 10^4\cdot$сек$^{-1}$, $k_{39,95}\cdot 10^4\cdot$сек.$^{-1}$, *Еккал*, lg *PZ*, $S_{акт}-S_0$: H, —, —, —, 0,519, 1,294, 17,600, 8,33, 0; *n*-CH_3, 137, 1,5084, 26, 0,218, 0,616, 18,030, 8,33, 0; *м*-CH_3, —, —, —, 0,388, 1,000, 17,740, 8,37, —0,16; *n*-C_2H_5, 151, 1,5078, 26, 0,255, 0,734, 20,040, 9,86, —7,00; *м*-C_2H_5, 144, 1,5060, 27, 0,415, 1,051, 17,630, 8,32, +0,04; *n*-*изо*-C_3H_7, 155°, 1,5044, 29, 0,271, 0,741, 19,070, 9,18, —3,78; *м*-*изо*-C_3H_7, 145, 1,5032, 25, 0,432, 1,211, 19,530, 9,71, —6,16; *n*-*трет*-C_4H_9, 168,5, 1,5050, 27, 0,296, 0, 768, 18,070, 8,49, —0,71; *м*-*трет*-C_4H_9, 159, 1,5012, 30, 0,435, 1,233, 19,800, 9,91, —7,05- *м*-Алкилбензойные к-ты синтезировали из соответствующих алкилбензолов. Нитрованием *трет*-бутилбензола при 10—20° смесью HNO_3 и H_2SO_4 получали смесь *o*- и *n*-нитропроизводных с выходом 95%, т. кип. 98—102° / 3—4 *мм*. Также получали смеси *o*- и *n*-нитроэтилбензолов (выход 65%, т. кип. 108—115° / 8 *мм*) и нитроизопропилбензолов выход 53%, т. кип. 92—98°/3 *мм*). Нитросоединения восстанавливали H_2 над Pt; выход смеси *o*- и *n*-*трет*-бутиланилинов (**I**) 95%, т. кип. 79—83°/3 *мм*, выход этиланилинов 88%, т. кип. 89—95°/9 *мм*, и выход изопропиланилинов 67%, т. кип. 70—81°/1 *мм*. 83 *г* **I** и 300 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятили 4 часа, охлаждали, при 40—50° прибавляли 96 *г* Br_2, смесь оставляли на 15 час. при 25° и выливали в воду, содержащую $NaHSO_3$. Смесь 2- и 4-ацетамино-3-бромбутилбензола кипятили 4 часа с 250 *мл* спирта и 250 *мл* конц. HCl. После отгонки спирта, фильтрования и обработки NaOH получали смесь 2- и 4-амино-3-бромбутилбензола (**II**) с выходом 74%, т. кип. 106—112° / 2—3 *мм*. Также получены смесь 2- и 4-амино-3-бромэтилбензола, выход 51%, т. кип. 105—110° / 2 *мм*, и смесь 2- и 4-амино-3-бромизопропилбензола, выход 44%, т. кип. 107—112° / 2—3 *мм*. К 83,2 *г* **II** в 758 *мл* лед. CH_3COOH, 505 *мл* воды и 152 *мл* конц. HCl прибавляли при 5° р-р 31,5 *г* $NaNO_2$ в 191 *мл* воды, полученный р-р выливали в 758 *мл* холодной 30%-ной H_3PO_2 и смесь выдерживали 2 дня при 5°; выход *м*-бром-*трет*-бутилбензола (**III**) 59,2%, т. кип. 103—105° / 17 *мм*. Аналогично получены *м*-бромэтилбензол, выход 76,5% т., кип 91—94° / 20 *мм* и *м*-бромизопропилбензол (**IV**), выход 83,2%, т. кип. 94—99°/20 *мм*. 51,5 *г* **III**, 26,9 *г* CuCN и 25 *мл* пиридина нагревали 18 час. при 180—190° и выливали в смесь разб. NH_3 и C_6H_6; выход *м*-*трет*-бутилбензонитрила, (**V**) 87,2%, т. кип. 93—96°/4 *мм*; выход *м*-этилбензонитрила, полученного в тех же условиях, составлял 76%, т. кип. 91—92° / 7—8 *мм*; выход *м*-изопропилбензонитрила (**VI**) 82%, т. кип. 102—104° / 9 *мм*. Гидролизом **V** 65%-ной H_2SO_4 получена *м*-*трет*-бутилбензойная к-та, выход 73%. Аналогично получены *м*-этилбензойная к-та, выход 97%, и *м*-изопропилбензойная к-та (**VII**), выход 90%. **VII** получена также следующим путем: к 2,4 моля CH_3MgBr в 1 *л* эфира прибавляли 200 *г* *м*-BrC_6H_4COCl и смесь обрабатывали 20%-ной CH_3COOH перегонкой выделяли α-метил-*м*-бромстирол (**VIII**), выход 41%, т. кип. 78—82°/5 *мм*, и диметил-*м*-бромфенилкарбинол (**IX**), выход 48%, т. кип. 107—108° / 3 *мм*. **IX** дегидратировали с 83%-ным выходом двукратной перегонкой над J_2. Гидрированием **VIII** над Pt получали **IV**, который далее превращали в **VI** и **VII**. К р-ру 158 *г* $CH_2ClCOCl$ в 156 *г* кумола прибавляли при —10° — +5° суспензию 180 *г* $AlCl_3$ в 200 *мл* CS_2. Остаток, полученный после разложения к-той и отгонки р-рителей, растворяли в эфире и нагревали с избытком пиридина. Пиридиниевую соль обрабатывали NaOH и после подкисления и перегонки получали *n*-изопропилбензойную к-ту. Аналогично получена *n*-*трет*-бутилбензойная к-та с выходом 26%. Перечисляются заместитель, т. пл. в °С и константа ионизации ($K\cdot 10^7$) алкилбензойных к-т в 48%-ном водн. диоксане: H, 121,5—122.5, 10,0; *n*-CH_3; 179,6—180,4, 6,0; *n*-C_2H_5, 112,8—113,6, 6.0; *n*-*изо*-C_3H_7, 116,6—117,1, 5,9; *n*-*трет*-C_4H_9, 166,0—166,8, 6,0; *м*-CH_3, 110,2—111,0, 7,2; *м*-C_2H_5. 47,0—47,6, 6,6; *м*-*изо*-C_3H_7, 49,2—50,2, 6,1; *м*-*трет*-C_4H_9, 126,8—127,6, 6,0. Для получения МЭА кипятили 10—12 час. бензольный р-р эквимолекулярных кол-в хлорангидридов к-т и *l*-ментола, выход 80—85%. П. А.

43054. **7-норборненильный и 7-норборнильный катионы. Уинстейн, Шатавский, Нортон, Вудуорд** (7-norbornenyl and 7-norbornyl cations. Winstein S., Shatavsky M., Norton C., Woodward R. B.) J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4183—4184 (англ.)

Константа скорости ацетолиза *n*-толуолсульфоната *анти*-7-норборненола (**I**) ($k_1=9,04\cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$; $\Delta H_{акт}$ 23,3 ± ± 0,3 *ккал / моль*; $\Delta S_{акт}$ 5,7 ± + 2,0 энтр. ед., т. пл. 60,5 —61,0°) значительно больше, чем *n*-толуолсульфоната 7-норборнеола ($k_1=6,36\cdot 10^{-15}$ сек$^{-1}$; $\Delta H_{акт}$ 35,7 ± ± 0,6 *ккал / моль*; $\Delta S_{акт}$ 3,5 ± 1,7 энтр. ед., т. пл. 54, 7—55,7°). Высокая реакционная способность **I** объясняется автором наличием гомоаллильной системы, в которой π-электроны двойной связи взаимодействуют с образующейся при диссоциации **I** вакантной *p*-орбитой при $C_{(7)}$, что облегчает ионизацию и стабилизирует образующийся норборненильный катион (**II**). **II** реагирует стереоспецифично с р-рителем с сохранением конфигурации. Для получения **I** синтезирован *анти*-7-норборненол (**III**) (т. пл. 117—118°) в виде ацетата р-цией этилена с ацетоксициклопентадиеном, который образуется из ацетоксидициклопентадиена при 190°. **III** получен также присоединением Br_2 к бициклогептадиену, селективным гидролизом насыщ. дибромида с последующим дебромированием бромгидрина. 7-норборнеол (т. пл. 150—151°) образуется при каталитич. гидрировании **III**. Г. М.

43055. **Гидролиз органических фосфатов. Барнард, Бантон, Ллуэллин, Олдем, Силвер, Вернон** (The hydrolysis of organic phosphates. Barnard P. W. C., Bunton C. A., Llewellyn D. R., Oldham K. G., Silver B. L., Vernon C. A.), Chemistry and Industry, 1955, № 27, 760—763 (англ.)

Исследован механизм гидролиза некоторых органич. эфиров фосфорной к-ты и определено с помощью изотопа O^{18} место разрываемой связи. Гидролиз метилфосфата (**I**) протекает по первому порядку; константа скорости k в области pH 3,4—4,5 не зависит от pH, конц-ии буфера и ионной силы р-ра; происходит раз-

рыв связи Р—О. При большей и меньшей кислотности р-ра скорость р-ции уменьшается, зависимость k от pH соответствует для I строению 1 $O{=}P(OH)(OCH_3)(-O^-)$. В сильно щел. р-рах I стоек по отношению к гидролизу. В сильно кислых р-рах происходит кислотный катализ гидролиза с разрывом как С—О, так и Р—О связи, связанный с S_N2 атакой H_2O как по Р, так и по С эфирной группы. В случае гидролиза 1- и 2-глицеринфосфата наблюдается быстрая миграция фосфатной группы между положениями 1 и 2, причем и гидролиз и миграция протекают с разрывом связи Р—О. Гидролиз фенилфосфата (II) и *n*-толилфосфата (III) в области pH 1—9 протекает по тому же механизму, что и I, но II и III, более реакционноспособны. В сильно кислых р-рах не происходит кислотного катализа гидролиза II и III, а достигается предельная скорость гидролиза с разрывом связи Р—О, что соответствует строению II и III по типу $ROP(OH)_2O$. При гидролизе α-*d*-глюкозо-1-фосфата lg*k* пропорционален pH в области pH 1—4 и кислотным функциям Гаммета H_0 при более высокой кислотности; происходит разрыв связи С—О, что согласуется с мономолекулярным механизмом р-ции. Гидролиз триметилфосфата в воде в присутствии NaOH протекает по второму порядку с разрывом связи Р—О, отщепляется только одна группа CH_3. Продукт р-ции — диметилфосфат — устойчив в щел. р-рах, но в нейтр. и кислых р-рах подвергается дальнейшему гидролизу; разрывается связь С—О. А. Р.

43056. Гидролиз уровых кислот. Д у д к и н М. С., Ж. общ. химии, 1954, **24,** № 9, 1599—1602

Изучена кинетика гидролиза малеинуровой (I), сукцинуровой (II), фталеуровой (III) к-т и вычислены константы скорости гидролиза. При 70° гидролиз уровых к-т не идет. С повышением т-ры наблюдалось образование двуосновной к-ты и мочевины (IV). Р-ции гидролиза I, II, III подчиняются в случае разб. р-ров ур-нию 1 порядка. Образующаяся на первом этапе IV распадается на NH_3 и CO_2. В разб. р-рах (0,01 н.) при 80° кол-во распадающейся IV невелико. В конц. р-рах I при 100° образующийся NH_3 уменьшает общую кислотность р-ра из-за образования NH_4-солей I с нераспавшимися молекулами I и из-за образования кислых и средних солей с образующимися молекулами I. Поэтому кривые гидролиза I при 98 и 80° различны, а кривая распада конц. р-ров I проходит максимум. Na- и K-соли I (0,01 н. р-р) при нагревании (150 мин., 99°) не распадаются, а Li-соль заметно гидролизуется. Это объясняется различным объемом атомов металла. I—III получены нагреванием IV с ангидридами соответствующих к-т. В. В.

43057. Изучение карбаматов. XI. Карбамат этилендиамина. Е н с е н, К р и с т е н с е н (Studies on carbamates. XI. The carbamates of ethylendiamine. J e n s e n A r n e, C h r i s t e n s e n R u t h), Acta chem. scand., 1955, **9,** № 3, 486—492 (англ.)

Получен карбамат $^+H_3NCH_2CH_2NHCOO^-$ (I) и определены константы скорости и равновесия образования I из CO_2 и этилендиамина (II) и его гидролиза. При пропускании недостаточного кол-ва CO_2 в водн. р-р II образуется р-р I. В смесь 80 *г* II и 20 *г* воды пропускают CO_2 1 час при 0°, а затем оставляют на 10 час. при 0° и 50 час. при 20°; образуется микрокристаллич. осадок — смесь I и дикарбамата $^+HNCH_2CH_2NH_3^+\cdot{}^-OOCHNCH_2CH_2NHCOO^-$ (III). В виде III находится ~20% CO_2. При кинетич. расчетах принимают, что присутствует только I. На основании потенциометрич. определения активности H^+ вычислена pK_a для $^+H_3NCH_2CH_2NH_2$ 10,17 при 18°. Этим же путем вычислена pK диссоциации для $^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+ \rightleftharpoons H_2NCH_2CH_2NH_3^+ + H^+$, равная 7,2 и pK кислотной диссоциации I 10,10. Для р-ции $II + CO_2 \rightleftharpoons I$ K равновесия $10^{5,30}$, для р-ции $H_2NCH_2CH_2NHCOO^- + H_2O \rightleftharpoons II + HCO_3^-$, K равновесия $10^{-2,32}$. Разложение I в щел. среде протекает в 2 стадии: 1) $I \rightleftharpoons II + CO_2$, 2) $CO_2 \rightleftharpoons$ карбонат. Для этой р-ции определены константы скорости — в буферном р-ре $^+H_3NCH_2CH_2NH_2$ II при 18°. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 28887. Е. К.

43058. Влияние заместителей на реакции бензоат ионов с 2,4-динитрохлорбензолом и иодистым метилом. П а р к с, Х а м м о н д, Х о т о р н (Substituent effects on the reactions of benzoate ions with 2,4-dinitrochlorobenzene and methyl iodide. P a r k s L a w r e n c e, R., H a m m o n d G e o r g e S., H a w t h o r n e M. F r e d e r i k), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77,** № 10, 2903—2905 (англ.)

Исследована р-ция 2,4-динитрохлорбензола (I) с ионами бензоата (II), *n*-метоксибензоата (III) и *n*-нитробензоата (IV) для получения новых сведений о промежуточном состоянии в р-циях нуклеофильного замещения. Найдены k для этих р-ций при 93° и 60%-ном диоксане. Для всех изученных р-ций константа Хаммета $\rho = -0{,}20$. Авторы считают, что в переходном комплексе лишь в небольшой степени представлена структура (А), возникающая за счет образования связи I с замещающими ионами, так как в А полярность заместителя должна была сильно влиять на ρ. Исследована также р-ция между II, III и IV и CH_3J, $\rho = -0{,}12$. Малое значение ρ в этом случае указывает на еще меньшую роль переходных комплексов типа А в р-циях нуклеофильного замещения у алифатич. углерода. Этот вывод подтверждается также качественными опытами, показывающими отсутствие влияния электрофильных катализаторов на скорость р-ции нуклеофильного замещения в случае взаимодействия I с C_6H_5COOAg в CH_3CN. П. З.

43059. Анионотропия, катализируемая кислотами Льюиса. Б р а у д е, Г о р (Anionotropy catalysed by Lewis acids. B r a u d e E. A., G o r e P. H.), Nature, 1954, **173,** № 4414, 1091—1092 (англ.)

Под действием BF_3 в качестве катализатора осуществлена изомеризация $C_6H_5CH(OH)CH{=}CH_2$ (I) в $C_6H_5CH{=}CHCH_2OH$ и $C_6H_5CH(OCH_3)CH{=}CH_2$ в $C_6H_5CH{=}CHCH_2OCH_3$ в сухом диоксане при 25°. Для предотвращения полимеризации р-ры I и II были разбавлены до 10^{-4} *M*. Скорость изомеризации, измерявшаяся спектроскопически, пропорциональна конц-ии BF_3 и замедляется при добавлении воды, вследствие, как предполагают, высокой основности последней. Каталитич. действие BF_3 объясняется в соответствии с общей теорией анионотропных перегруппировок (Burton, Ingold, J. Chem. Soc., 1946, 396), отдавая предпочтение механизму, включающему диссоциацию С—О-связи с образованием $BF_3\cdot OH^-$ и карбонийиона. В. А.

43060. Бекмановская перегруппировка. IV. Изучение скоростей перегруппировки некоторых алифатических и алициклических оксимов. С к о т т, П и р с о н, Б е р ч е р (The Beckmann rearrangement. IV. Study of the rates of some aliphatic and alicyclic oximes. S c o t t P a u l T., P e a r s o n D. E., B i r c h e r L. J.), J. Organ. Chem., 1954, **19,** № 11, 1815—1823 (англ.)

Определены скорости Бекмановской перегруппировки (в 94,5%-ной H_2SO_4) ряда оксимов алифатич. алициклич. кетонов: ацетона (I), диэтилкетона (II), диизопропилкетона (III), диизобутилкетона (IV), циклопентанона (V), циклогексанона (VI) и циклогептанона (VII). В порядке возрастания скорости перегруппировки оксимы составляют ряд (в скобках при-

ведены E *ккал* и $\Delta S_{акт}$ в энтр. ед.) **III** (23,5; —1,1) > > **VI** (24,7; —2,2) > **IV** (25,7; 0) > **VII** (26,3; —0,1) > > **II** (25,4; —3,4) > **V** (26,9; 0,9) > **I** (30,1; 0,6). По мнению авторов, возрастание скорости р-ции в этом ряду связано с усилением электронодонорных свойств алкильных групп (**III** > **IV** > **I**), что благоприятствует перемещению в промежуточном комплексе А. Меньшая скорость перегруппировки **V** по сравнению с **VI** и **VII** (РЖХим, 1955, 13853) объясняется стабилизацией внешней двойной связи циклопентанона и дестабилизацией системы циклогексанона. На основе изучения скоростей р-ции улучшен лабор. способ получения ε-капролактама (**VIII**). К 250 *мл* H_2SO_4 прибавляют 2,0 моля **VI** порциями по 20—30 *г* при перемешивании и охлаждении, смесь выдерживается 90 час. при 60° и затем нейтрализуется конц. NH_3 (9 молей) при охлаждении, выход **VIII** 89%, т. кип. 109—110°/2,5 *мм*, т. пл. 67—69°. Для сокращения времени синтеза можно р-р 2 молей **VI** в 200 *мл* конц. H_2SO_4 прибавлять по каплям в кипящую смесь из 100 *мл* C_6H_6, 50 *мл* хлорбензола, 50 *мл* конц. H_2SO_4 в течение 2 час. и кипятить еще 1 час, выход **VIII** 88%, т. пл. 70,5—71,5° (из петр. эф.-*трет*-C_4H_9OH, 6 : 1). Сообщение III см. РЖХим, 1955, 23589. А. Я.

43061. Бекмановская перегруппировка. V. Скорости перегруппировки некоторых орто-замещенных оксимов ацетофенонов. Пирсон, Кол (The Beckmann rearrangement. V. The rearrangement rates of some ortho-substituted acetophenone oximes. Pearson D. E., Cole W. E.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 4, 488—493 (англ.)

Измерены скорости бекмановской перегруппировки в 94,5%-ной H_2SO_4 оксимов ацетофенонов, содержащих орто-заместители CH_3, Cl и NO_2. Перечисляют *о*-заместитель, E *ккал* и ΔS в энтр. ед.: CH_3; 20,65; —6,3; Cl; 24,1; —1,2; NO_2; 27,2; —2,4. Скорости перегруппировки орто-замещ. велики по сравнению с соответствующими пара-замещ.; отношения скоростей орто/ /пара равны для CH_3 107; Cl 15; NO_2 6; по мнению авторов, ненормально большие скорости для орто-замещ. объясняются тем, что объемные радикалы облегчают образование переходного комплекса типа А, что связано с потерей копланарности между системой кольца и группой α-оксиминоэтила. А. Я.

43062. Бензидиновая перегруппировка. VI. Перегруппировка 3,3',5,5'-тетрафторгидразобензола в серной кислоте 2:1. Карлин, Хейнингер (The benzidine rearrangement. VI. The rearrangement of 3,3',5,5'-tetrafluorohydrazobenzene in 2 : 1 sulfuric acid. Carlin Robert B., Heininger S. Allen), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2272—2277 (англ.)

3,3',5,5'-тетрафторгидразобензол (I) под воздействием H_2SO_4 (2 : 1) при 85—90° (3 часа) превращается в 2,2',6,6'-тетрафторбензидин (II), 2,2'4,6'-тетрафтордифенил (III), 2,2'-диамино-4,4',6,6'-тетрафторбифенил (IV) и продукты диспропорционирования 3,5-дифторанилин (V) и 3,3',5,5'-тетрафторазобензол (VI). При перегруппировке **I** выход **II** наибольший, **III** ~ 10%, **IV**, **V** и **VI** также ~ 10% (в сумме). Сравнение относительных кол-в пяти продуктов, полученных из **I**, с относительными кол-вами продуктов перегруппировки аналогичных тетрахлор (VII), тетрабром-(VIII), тетраметил-(IX)-гидразобензолов при идентичных условиях (Carlin R. B., Forshey W. O., Jr, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 793) показывает, что **I** по сравнению с **VII**, **VIII**, **IX** дает больше бензидинового производного, много меньше дифенилового производного и 2,2'-диаминобифенила и вовлекается в диспропорционирование в заметно меньшей степени. Поскольку перегруппировка **I** более похожа на перегруппировку гидразобензола, чем на его четырехзамещ. аналогов, авторы приходят к выводу, что относительная скорость образования продуктов перегруппировки и продуктов диспропорционирования обуславливается стерич. положением заместителя. Такие факторы как эффект среды и полярность заместителя играют важную, но значительно меньшую роль. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 12422. В. Я.

43063. О биполярных ионах, образующихся при отщеплении протона от NH-группы. X. Перегруппировка биполярных ионов сульфониевого ряда. Симонов А. М., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 12, 2278—2280

Найдено, что биполярные ионы n-$R\overset{-}{N}C_6H_4\overset{+}{S}(CH_3)_2$ (**Iа, б**) (всюду **а** R=n-$NO_2C_6H_4SO_2$, **б** R=n-$NO_2C_6H_4CO$) при плавлении перегруппировываются в N-метиланилиды n-$RN(CH_3)—C_6H_4SCH_3$ (**IIа, б**). Переходящий от S^+ к N^- алкил, очевидно, имеет характер катиона. Таким образом, представления о р-циях обмена и расщепления четвертичных аммониевых солей, как о гетеролитич. р-циях (Курсанов, Сеткина, Изв. АН СССР, отд. хим. Н., 1949, 274, 311), справедливы и для сульфониевых соединений. **I** получены действием щелочи на сульфониевые соли n-$RNHC_6H_4(CH_3)_2 \cdot SO_3C_6H_4CH_3$-$n$ (**IIIа, б**) (см. Сообщение VIII РЖХим, 1955, 21075), образующиеся при сплавлении производных n-тиоанизидина $RNHC_6H_4SCH_3$ (**IVа, б**) с метиловым эфиром n-толуолсульфокислоты (**V**). **IVа** получен из n-тиоанизидина и n-нитробензолсульфохлорида в пиридине, т. пл. 165—165,5° (из сп.), и действием **V** при 130—140° (1 час) превращен в **IIIа**, т. пл. ~180° (из CH_3OH). Действием 2 н. NaOH на водн. р-р **IIIа** получают **Iа**, т. пл. ~185° (из сп.); **Iа** при расплавлении (190—200°, 3 мин.) превращается в **IIа**, т. пл. 145,5° (из сп.); идентично продукту метилирования **IVа** диметилсульфатом. Из n-тиоанизидина и n-нитробензоилхлорида получен **IVб**, т. пл. 215—215,5°, из него — **IIIб**, т. пл. 217—219° (из 50%-ного сп.). **IIIб** в 50%-ном спирте при действии 2 н. NaOH образует **Iб**, т. пл. ~145° (из 70%-ного сп.). При 145—155° (10 мин.) **Iб** переходит в **IIб**, т. пл. 107—108°. Сообщение IX см. РЖХим, 1955, 21076. А. С.

43064. Некоторые наблюдения о кинетике фишеровской реакции индола. Мак-Лейн, Мак-Лейн, Рид (Some kinetic observations on the Fischer indole reaction. McLean James, McLean Stewart, Reed Rowland I.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2519—2520 (англ.)

С целью определения стадии, определяющей скорость в механизме р-ции образования индола по Фишеру (Carlin, Fischer, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3421; Carlin, и др., там же, 1952, **74**, 990), были измерены константы скорости р-ции первого порядка циклизации замещ. фенилгидразонов циклогексанона (I) в замещ. тетрагидрокарбазолы в (II) CH_3COOH на примерах (перечисляются R и R' для **I** и **II**): H, H; 4-CH_3, H; 3-CH_3, H; 2-CH_3, H; H, n-CH_3O; H, n-CH_3; H, o-CH_3. Найдено, что замыкание кольца в **I** (R=2-CH_3, R'=H) в CH_3 дает 61% тетрагидро-11-метилкарбазоленина и лишь 7% **II** (R=2-CH_3, R'=H), в то время как в водн. H_2SO_4 получается 28 и 50% соответственно. А. Р.

43065. Нитрование слабоосновных вторичных аминов. Мин, Райт (The nitration of weakly basic secondary amines. Meen R. H., Wright Ge-

o r g e F.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 3, 391—402 (англ.)

Нитрат *бис*-(2,2,2-трифторэтил)-амина (I) при обработке $(CH_3CO)_2O$ (II) быстро превращается в *бис*-(2,2,2-трифторэтил)-нитрамин (III), подобно нитрату иминобисацетонитрила. Константа скорости нитрования второго порядка (скорость прямо пропорциональна конц-ии HNO_3 и амина) при 25° 18 *л моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$. В 95%-ном II нитрование сильно замедлено из-за конкурирующей р-ции ацетилирования. Добавки $NaClO_4$ сильно ускоряют нитрование (k_2 66 *л моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$ при конц-ии $NaClO_4$ $84 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*). Авторы предполагают, что механизм нитрования заключается во взаимодействии нитро-катиона со свободным амином. Хлоргидрат 2,2,2-трифторэтиламина (IV) получен действием 8 молей безводн. NH_3 на 0,55 моля CF_3CH_2Br, 0,04 моля NaJ в автоклаве при 130—140° в течение 60 час., выход 80%. N-(2,2,2-трифторэтил)-трифторацетамид (V) получен нагреванием (240°, 1 час, закрытая трубка) 0,282 моля трифторацетамида с 0,282 моля **IV**. **V**, т. пл. 51—53°, т. кип. 143—144°; растворим в разб. NaOH. **V** с $LiAlH_4$ превращен в **I**, т. кип. 82,0°/761 *мм*, $n^{20}D$ 1,3013, не дает пикрата. Нитрат **I**, т. возг. 140°/760 *мм*, 60°/10 *мм*, получен из **I** с HNO_3 в эфирном р-ре. N, N-ди-(2,2,2-трифторэтил)-N'-фенилмочевина получена из **I** с фенилизоцианатом (95°, 15 час., закрытая трубка), т. пл. 115,5—116,3° (из ди-*н*-бутилового эф.). **III** получен прибавлением (15 мин., 15°) 0,015 моля нитрата **I** к р-ру 0,017 моля HNO_3 в 7,2 *мл* **II** (30 мин. при 15°, 2 часа при 25°, затем смесь вылита на воду со льдом и продукт экстрагирован эф.). **III**, т. кип. 43—45°/8 *мм*, т. пл. 0,0—1,1° (из дихлорметана). Определена относительная основность (в сравнении с *о*-нитроанилином) некоторых слабоосновных аминов в лед. CH_3COOH поглощение нитратов в УФ и определено понижение т-ры замерзания лед. CH_3COOH. **I** по основности занимает промежуточное положение между имино-*бис*-диметилацетонитрилом и имино-*бис*-метилацетонитрилом, т. е, является слабым основанием, нитраты которого полностью сольватированы в растворах. С. Б.

43066. Ацилирование ароматических аминов малеиновым ангидридом. К р е т о в А. Е., К у л ь ч и ц к а я Н. Е., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 13, 2474—2480

Исследована р-ция ацилирования ароматич. аминов (А) малеиновым ангидридом (I) в C_6H_6, хлорбензоле и ацетоне в интервале 10—30°. На примере различных ариламинов показано, что при осуществлении р-ции в неводн. р-рителях происходит образование соответствующих N-ариламидов малеиновой к-ты ArNHCOCH-CHCOOH с выходом 93—98%; присоединение А по двойной связи I было обнаружено лишь в случае *п*-фенилендиамина (с помощью хроматографии). Скорость р-ции пропорциональна конц-ии I и конц-ии А в первой степени, значение логарифма константы скорости в случае анилина, *о*-анизидина, *о*-толуидина, β-нафтиламина, *п*-хлоранилина (II), *п*-аминоазобензола (III), *о*-хлоранилина (IV), *м*-нитроанилина (V) линейно возрастает с ростом значения p*K* (*K* — константа гидролиза соли А). Энергия активации (*ккал/моль*) в интервале 20—30° составляет: **II**, 7670; **III**, 1630; **IV**, 3200; **V**, 4790. Предполагается, что лимитирующим актом р-ции является присоединение азота А к одному из углеродов ангидридной группы I с образованием внутренней соли бетаинового типа, перегруппировывающейся затем в к-ту путем передачи протона карбоксильной группе от атома азота. И. М.

43067. Реакции отщепления в циклических системах. I. *цис*-Отщепление в ряду циклогексана и циклопентана. Б о р д у э л л, К е р н (Elimination reactions in cyclic systems. I. *cis* Eliminations in the cyclohexane and cyclopentane series. B o r d w e l l F. G., K e r n R. J.), A. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1141—1144 (англ.)

Установлено, что *транс*-2-(*п*-толилсульфонил)-циклогексил-*п*-толуолсульфонат (I) под влиянием NaOH в диоксане претерпевает *цис*-отщепление (по механизму E2) с образованием 1-*п*-толилсульфонилциклогексена-1 (II). Показано, что в условиях этой р-ции II не может образоваться изомеризацией 3-*п*-толилсульфонилциклогексена-1 (III), образование которого следовало бы ожидать в случае *транс*-отщепления *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ от **I**. Под влиянием CH_3ONa в CH_3OH **II** и **III** частично переходят друг в друга *Транс*-2-(*п*-толуолсульфонил)-циклопентил-*п*-толуолсульфонат (**IV**) в щел. среде также претерпевает *цис*-отщепление, превращаясь в 1-*п*-толилсульфонилциклопентен-1 (**V**). В отличие от 3-*п*-толилсульфонилциклопентена-1 (**VI**), образование которого следовало бы ожидать в случае *транс*-отщепления от **IV**, **V** дает продукт присоединения с пиперидином. Скорость р-ции отщепления от **I** превышает скорость отщепления от **IV** в 140 раз (при 0,2° в 70%-ном диоксане k_2 равно соответственно 0,0042 и 0,55 *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$). Скорость р-ции возрастает по мере разбавления р-ра, что находится в соответствии с общей закономерностью, установленной для р-ции типа E2. Авторы объясняют пространственное течение р-ции отщепления тем, что в **I** и **IV** *цис*-водород благодаря наличию отрицательного заместителя является более кислым, чем *транс*-водород. Следует ожидать, что в случае других отрицательных заместителей, напр., групп NO_2, CN, COR, COOR, также будет преобладать *цис*-отщепление. 9,8 *г* окиси циклогексена (**VII**) добавляют к р-ру 4,4 *г* NaOH и 12,4 *г* *п*-тиокрезола в 30 *мл* водн. спирта (1 : 1). Через 2 часа смесь выливают в воду, экстрагируют $CHCl_3$ и получают *транс*-2-оксициклогексил-*п*-толилсульфид (**VIII**), выход 74%, т. кип. 116—118°/0,1 *мм*, 171—172°/5 *мм*, n_D^{20} 1,5730, т. пл. 43° (из гексана). Р-р 15 *г* **VIII** в 40 *мл* лед. CH_3COOH и 30 *мл* 30%-ной H_2O_2 нагревают 2 часа при 85°. Смесь выливают в воду и отфильтровывают *транс*-2-оксициклогексил-*п*-толилсульфон (**IX**), выход 95%, т. пл. 121—122° 7,7 *г* **IX**, 9,3 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и 30 *мл* пиридина выдерживают неделю при 20° и получают **I**, выход 82%, т. пл. 111—112° (из C_6H_6 и гексана). 5 *г* **I** в 60 *мл* диоксана и 5 *мл* 5 н. NaOH нагревают 1 час. на паровой бане, выход **II** 80%, т. пл. 82—83° (из гексана). К р-ру 1,4 *г* NaOH и 4,2 *г* *п*-тиокрезола в 10 *мл* воды и 20 *мл* спирта добавляют 5,5 *г* 3-бромциклогексена, через 2 часа выливают в воду, выделяют 3-(*п*-толилтио)-циклогексен (**X**), выход 64%, т. кип. 142°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5834. К 6 *г* **X** в 50 *мл* лед. CH_3COOH добавляют при 5° 12 *мл* 30%-ной H_2O_2. Через 12 час. выливают в воду, выход **III** 80%, т. пл. 62—63° (из гексана). **III** не изменяется при стоянии (30°, 4 часа) 0,02 *M* р-ре NaOH в 75%-ном диоксане. 1 *г* **III** дает при гидрировании на Pd/C в спирте (50°. 25 *ат*) 0,5 *г* *п*-толилсульфонилциклогексана т. пл. 86—87° (из гексана), полученного также гидрированием **II**. В условиях, аналогичных получению **VIII** из 0,06 моля окиси циклопентена, синтезируют *транс*-2-оксициклопентил-*п*-толилсульфид (**XI**), выход 10 *г*, т. кип. после трех перегонок 135°/1 *мм*. 20 *г* **XI** дают при окислении с H_2O_2 *транс*-2-оксициклопентил-*п*-толилсульфон (**XII**), выход 80%, т. пл. 75—76° (из гексана). 8,2 *г* **XII**, 13 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и 30 *мл* пиридина выдерживают 2 дня при 12°, выливают в разб. HCl, выход **IV** 60%, т. пл. 92—93° (из гексана). Кипятят 4 часа р-р 4,9 *г* **IV** в 15 *мл* пиридина, смесь выливают в р-р 15 *мл* конц. HCl в 75 *мл* воды и отфильтровывают **V**, выход 80%, т. пл. 115—116° (из гексана). При нагревании **IV** в водно-щел. диоксане (1,5 часа) образуется **V** с выходом 80%. Кипятят (1 час 40 мин.) смесь 20 *г* N-бромсукцинимида и 35 *мл* циклопентена

в 65 *мл* CCl_4; продукт (6 *г*, т. кип. 56°/55 *мм*) добавляют к р-ру 5 *г* *п*-тиокрезола и 1,6 *г* NaOH в 45 *мл* 90%-ного спирта; через 15 час. смесь выливают в воду, экстрагируют $CHCl_3$ и получают 3-(*п*-толилтио)-циклопентен-1 (**XIII**), выход 55%, т. кип. 100°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5766. При окислении 30%-ной H_2O_2 в лед. CH_3COOH 4,3 *г* **XIII** дают **VI**, выход 40%, т. пл. 90—91° (из гексана и водн. CH_3OH). 1,1 *г* **V**, 1 *мл* пиперидина и 15 *мл* спирта кипятят 3 часа и выдерживают 19 час. при 20°, получают 2-пиперидино-1-*п*-толилсульфонилциклопентан (очищен. через хлоргидрат), выход 60%, т. пл. 85—86° (из гексана). **VI** не присоединяет пиперидин при 20° или при кипячении. Л. Б.

43068. Присоединение галоидоводородов к α, β-ненасыщенным кислотам. Вон, Крейвен, Литл, Шёнталер (Addition of hydrogen halides to α, β-unsatyrated acids. Vaughar Wyman R., Craven Robert L., Little Randel Q., Jr., Schoenthaler A. Charles), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1594—1598 (англ.)

Присоединение HCl к дибензо-[2,2,2]-бициклооктатриендикарбоновой-2,3 к-те (**I**) происходит в *транс*-положение и при 25° получается 2-хлордибензо-[2,2,2]-бициклооктадиен-*транс*-дикарбоновая-2,3 к-та (**II**); при 135° в результате р-ции получается ангидрид 2-хлордибензо-[2,2,2]-бициклооктадиен-*цис*-дикарбоновой к-ты (**III**). Образование **III** происходит вследствие изомеризации и дегидратации **II**, что доказано образованием **III** при нагревании **II** при 135°. Изомеризация протекает через образование енольной формы. Другие механизмы изомеризации (отщепление и присоединение HCl, обратная р-ция Дильса — Альдера, эпимеризация в результате бимолекулярной атаки Cl^-) невероятны вследствие идущей эпимеризации в тех же условиях дибензо-[2,2,2]-бициклооктадиен-*транс*-дикарбоновой-2,3 к-ты (**IV**) в ангидрид дибензо-[2,2,2]-бициклооктадиен-*цис*-дикарбоновой к-ты (**V**), причем не образуется даже следов антрацена.

II X=Cl, IV X=H   III X=Cl, V X=H

Те же отношения имеют место при присоединении HCl и HBr к циклогексенкарбоновой к-те (**VI**), причем в результате *транс*-присоединения галоидоводородов образуются в основном *цис*-2-хлорциклогексанкарбоновая к-та (**VII**) и *цис*-2-бромциклогексанкарбоновая к-та (**VIII**), которая при эпимеризации дает смесь **VIII** и *транс*-кислоты (**IX**). Механизм эпимеризации тот же, что и для **II** и **IV**. При нагревании (3 дня, 135°) смеси 2 *г* **I** и 100 *мл* лед. CH_3COOH, насыщ. HCl при 0°, получен **III**, выход 78%, т. пл. 154—155,3° (из толуола). **III** получен из **I** с выходом 36,4% (135°, 6 час.) и с выходом 90,9% при длительном нагревании; а также из **II** с выходом 31,1% (135°, 6 час.) с выходом 98% (нагревание в течение 3 дней). При стоянии (8 дней, 25°) смеси 2,01 *г* **I**, 30 *мл* лед. CH_3COOH и 19 *г* HCl получена **II**, выход 67,6%, т. пл. 217,5—218,5° (разл.; из нитрометана); метиловый эфир, т. пл. 141—142° (из CH_3OH). Р-р 0,501 *г* **II** в 25 *мл* лед. CH_3COOH нагрет (135°, 3 дня), выпарен, горячей водой экстрагировано 0,171 *г* **I**. При кипячении 0,146 *г* **I** 7 час. с 1,5 *мл* абс. CH_3OH и 0,1 *мл* конц. H_2SO_4 получено 0,117 *г* диметилового эфира **I**, т. пл. 157,8—159,5°. Смесь 5,8 *г* бутадиена, 20—30 *мг* гидрохинона и 2,13 *г* *транс*-β-хлоракриловой к-ты нагрета 30 час. при 150°, получена *транс*-2-хлорциклогексен-1-карбоновая-4 к-та (**X**), выход 71%, т. пл. 108,6—109,8° (испр.; из петр. эф.). Так же из *транс*-β-бромакриловой к-ты получена *транс*-2-бромциклогексен-1-карбоновая-4 к-та (**XI**), выход 79,5%, т. пл. 115—115,6° (испр.; из петр. эф.). При гидрировании **X** в CH_3COOH с PtO_2 получена *транс*-2-хлорциклогексанкарбоновая к-та, выход 94,4%, т. пл. 85—86° (из петр. эф.). Так же из **XI** получена **IX**, выход 96%, т. пл. 109—109,8° (испр.; из петр. эф.). При нагревании (15 час., 100—110°) смеси 4,26 *г* **VI**, 12 *г* лед. CH_3COOH и 8 *г* HCl получена **VII**, выход 66,3%, т. пл. 97,6—98,4° (испр.; из петр. эф.). При нагревании (100—110°, 24 часа) с 13,6 *г* 30%-ного HBr (газа) в CH_3COOH из **VIII** получено 30% **IX**, а из **IX** — 10% **VIII**. И. К.

43069. Изучение реакции сульфирования. XXXVII. Равновесие между сульфонатом натрия, сульфокислотой и ее хлорангидридом. Спрысков А. А., Апарьева Н. В., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 12, 2286—2288

Изучено равновесие между 2,5-дихлорбензолсульфокислотой, ее натриевой солью (**I**) и хлорангидридом в среде, состоящей из H_2SO_4 и HSO_3Cl при ~20°: $2RSO_3Na + HSO_3Cl + H_2SO_4 \rightleftarrows RSO_2Cl + RSO_3H + 2NaHSO_4$ **I** растворяли в смеси H_2SO_4 и HSO_3Cl и р-р выдерживали для достижения равновесия от 20 час. до 200 дней. Константа равновесия равна 0,33. Состав равновесной смеси может быть вычислен графич. способом. Скорость р-ции возрастает при повышении содержания в смеси хлорсульфоновой кислоты. Сообщение XXXVI см. РЖХим, 1956, 19238. А. Я.

43070. Исследование химизма реакции хлорирования фенетола N,N-дихлорбензолсульфонамидом в дихлорэтане. Корнев К. А., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 6, 1091—1093

Исследована кинетика р-ций хлорирования фенетола N,N-дихлорбензолсульфонамидом (**I**) в дихлорэтане: $C_6H_5SO_2NCl_2 + C_6H_5OC_2H_5 \rightarrow C_6H_5SO_2NHCl + C_6H_4ClOC_2H_5$. Р-ция идет по цепному радикальному механизму, инициируется диазоаминобензолом (**II**) и тормозится кислородом, действие которого устраняется добавками тетрахлоргидрохинона и гидрохинона. Расход **I** и индуктора **II** описывается кинетич. ур-нием 1 порядка. Длина цепи, равная 60, определена из эксперимента, в котором при расходе **II** $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ молей вступает в р-цию $2 \cdot 10^{-2}$ моля **I**. В продуктах р-ции **I** с **II** обнаружено в-во $C_6H_5SO_2NCl-N=NC_6H_5$, что свидетельствует об участии радикалов $C_6H_5SO_2N(Cl)\cdot$ и $C_6H_5N=N\cdot$ в цепной р-ции хлорирования фенетола. А. Я.

43071. Галогенирование толуола и кумола в жидкой фазе. К механизму галогенирования углеводородов. Вейола (Halögenation of toluene and cumene in the liquid phase. On the mechanism of the halogenation of hydrocarbons. Veijola Väinö), Suomalais tiedeakat. toimituks, 1955, Sar. A 11, № 66, 85 (англ.)

Изучалось хлорирование (Х) и бромирование (Б) толуола (**I**) и кумола (**II**) в жидкой фазе. В цилиндр, содержащий 0,25 моля **I** или **II**, при 30 и 60° пропускали ток чистого N_2 (4 *л/час*), к которому примешивался Cl_2 или Br_2 (~0,5 ммоля/мин). Анализировались продукты р-ции и соотношение выходящих газов (Hal/HHal). Точные данные не были получены, вследствие невозможности поддерживать постоянство тока N_2 и галоидов и по другим технич. причинам. В отсутствие активаторов (свет, перекиси, O_2) скорость Х **I** больше, чем **II**. При 30° ~50% реагирующего Cl_2 замещает H **I** в боковой цепи, а при 60° — 80%. В **I** происходит главным образом в цикле, но протекает слабее, чем Х. Скорость Б **I** и **II** при 30°, примерно, одинакова, возрастает с увеличением скорости введения Br_2 и намного больше вначале, чем когда Br_2 уже растворен. Свет и (в меньшей степени) перекись бензоила сильнее активируют Б, причем **II** в большей степени, чем **I**; при этом возрастает замещение в боковой цепи. Освещение, достаточное для активирования Х **I** до бензилхлорида, недостаточно для образования бензальхлорида. С возрастанием осве-

щения кол-во *трет*-брома в продуктах р-ции II уменьшается. Кол-во перекиси, достаточное для активирования превращения I в бензилбромид, недостаточно для дальнейшего Б. При применении больших кол-в перекиси, становится заметным ее разложение (экзотермическая р-ция). O_2 (0,5 об.%) сильно снижает X I (с 30 до 3%) как в цепи, так и в ядро, но не оказывает задерживающего влияния на Б. Приводятся соображения в пользу радикального механизма галогенирования. Рассмотрена возможность активирования молекул галоида за счет энергии выделяющейся при р-ции. Чистый Cl_2 получали из HCl окислением CrO_3. Анализ третичного галоида основывался на его способности быстро реагировать с р-ром CH_3ONa. В. М.

43072. **Сопряженные реакции присоединения галоидов к олефинам. IV. Получение β-галоидэтиловых эфиров муравьиной, хлоруксусной и трихлоруксусной кислот. Титов А. И., Макляев Ф. Л., Кузьмин В. Г.,** Ж. общ. химии, 1955, 25, № 4, 744—747

Р-ция получения β-галоидэтиловых эфиров XCH_2CH_2OCOR взаимодействием галоида (X_2) с этиленом в среде соответствующей к-ты объяснена промежуточным возникновением комплекса X_2 и этилена, который реагирует в двух направлениях: с X^- образует дигалоидэтан, а с $RCOO^-$-эфир. Насыщение их увеличивает выход дигалоидэтана. Увеличение выхода эфира достигается добавлением $Hg(CH_3COO)_2$, отчего конц-ия X^- в реакционном р-ре снижается. Таким образом, получены β-хлорэтил- и β-бромэтилацетаты, выходы 70 и 80% соответственно. Методом сопряженных р-ций присоединения X получены β-хлорэтилформиат, β-хлорэтилхлорацетат и β-хлорэтилтрихлорацетат, выходы 50, 40, 35% соответственно. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 28881. А. К.

43073. **Самоокисление каротиноидов. Сообщение I. Механизм самоокисления α- и β-каротина. Бодя, Никоарэ** (Asupra autoxidării carotinoidelor. Nota I. Mechanismul de autoxidare al α şi β-carotinei. Bodea C., Nicoară E.), Studii şi cercetări chim., 1955, 3, № 1-2, 81—91 (рум.)

Установлено, что в ходе самоокисления α- и β-каротина (I и II) молекулярный кислород связывается в положениях 3 и 3′ иононовых циклов в виде перекисных групп. Последние отдают атом кислорода двойным связям молекулы I или II или какому-либо другому акцептору кислорода, восстанавливаясь при этом в оксигруппы. Из II образуется криптоксантин и зеаксантин; из I-лутеин и, вероятно, 3-окси-α-каротин. Этим объясняется, что в растениях ксантофиллы являются постоянными спутниками каротинов. Наличие перекисных групп в продуктах самоокисления I и II доказывается постепенным обесцвечиванием при стоянии на воздухе индигокармина (III), добавленного к р-ру I или II. Присутствие III, связывающего перекисный кислород быстрее чем двойные связи молекул II, замедляет самоокисление II. Одновременно в окислившейся части увеличивается относительное содержание ксантофиллов. Полное обесцвечивание, имеющее место при самоокислении I и II указывает, что двойные связи ксантофиллов также способны присоединять перекисный кислород. В несамоокисляющихся каротиноидах (биксин, процетин, азафрин, родоксантин) положения 3 и 3′ иононовых циклов заняты заместителями; этим объясняется неспособность этих соединений связывать молекулярный кислород. И. А.

43074. **О влиянии каротиноидов на процессы самоокисления и полимеризации. Сообщение II. Самоокисленье альдегидов жирного ряда в присутствии α- и β-каротинов. Бодя, Никоарэ, Гросс** (Asupra acţiunii carotinoidelor in procese de autoxidare şi polimerizare. Nota II — Autoxidarea aldehidelor alifatice în prezenţă de α şi β carotină. Bodea C., Nicoară E., Gross J.), Studii şi cercetări ştiint. Acad. R. P. R. Fil Cluj, 1954, Ser. 1, 5, № 3-4, 59—68 (рум.)

Исследована р-ция самоокисления уксусного, масляного и гептилового альдегидов (I, II и III) в присутствии α- и β-каротина (IV и V). При исследовании I применяют (10°, освещение рассеянным светом). IV или V задерживают поглощение O_2 на 6,5 часа (IV, V : 1 = 1 : 100) или на 1,75 часа (IV, V = 1 : 250), а также задерживают образование CH_3COOH и свободного перекисного кислорода по сравнению с пробой, не содержащей каротиноидов. Добавка V к 20%-ному р-ру II при 20° (V : II = 1 : 500) задерживает поглощение O_2, образование к-т и перекисного кислорода. В случае III при освещении прямым солнечным светом, получены аналогичные результаты. IV и V во всех случаях задерживают самоокисление альдегидов, связывая промежуточно образующиеся перекисные радикалы. Лишь после полного окисления каротиноидов (обесцвечивание) начинается самоокисление альдегидов с той же скоростью, что и в пробах, не содержащих IV и V. В отсутствие O_2 р-р I, содержащий IV или V, не обесцвечивается, что исключает возможность образования CH_3COOH путем непосредственной передачи атомов H от гидрата I к каротинам. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 28799. И. А.

43075. **О влиянии каротиноидов на процессы самоокисления и полимеризации. Сообщение III. Самоокисление некоторых радикалов, содержащих трехвалентный углерод в присутствии α- и β-каротина. Бодя, Флореску** (Asupra acţiunii carotinoidelor în procese de autoxidare şi polimerizare. Nota III. Autoxidarea unor radicali cu carbon trivalent în prezenţă de α şi β-carotină. Bodea C., Florescu M.), Studii şi cercetări chim., 1955, 3, № 1-2, 93—101 (рум.)

Исследование влияния α- или β-каротина (I и II) на самоокисление систем гексафенилэтан — трифенилметил (система А) и бензоин — бензил — KOH (система Б) подтвердило что р-ция быстрого обесцвечивания I или II может служить для идентификации перекисных радикалов, образующихся в ходе ряда р-ций самоокисления (ср. I РЖХим, 1955, 28799). В случае р-ций самоокисления, протекающих посредством длинных цепей и при наличии небольшого числа инициирующих перекисных радикалов (самоокисление альдегидов) (сообщение II см. пред. реф.), присутствие I или II задерживает полностью р-цию; после окисления всего кол-ва I или II р-ция проходит, как обычно. В случае р-ций самоокисления, протекающих посредством коротких цепей и при наличии большого кол-ва инициирующих радикалов (система А) р-ция лишь замедляется в присутствии I или II. Цвет бензольного р-ра системы А, содержащего I (или II), совпадает с суммарным цветом в проходящем свете р-ра системы А и р-ра I (или II) (все р-ры в атмосфере CO_2 в течение 4—5 час.), следовательно I и II не реагируют с радикалами $(C_6H_5)_3C$. Система А в присутствии O_2 сильно обесцвечивается, система А + 0,0001 - 0,01% I или II в присутствии O_2 почти полностью обесцвечивается; I или II в присутствии O_2 и система А + I или II в атмосфере CO_2 не обесцвечивается. Следовательно, I и II обесцвечиваются под действием перекисных радикалов, образующихся в ходе р-ции самоокисления системы А. Приведены кривые зависимости от времени, кол-ва O_2 поглощенного системой А, при отсутствии и при различных конц-иях I (или II). Полное обесцвечивание на воздухе системы Б + I или II доказывает, что и в этом случае самоокисление протекает с промежуточным образованием перекисных радикалов, вероятно, типа $C_6H_5C(O)C(C_6H_5)(OK)—O—O\cdot$. В случае

системы Б присутствие I или II не влияет на скорость поглощения O_2, из чего следует, что самоокисление не идет по цепному механизму (ср. Michaelis H., Fetcher G., J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1246). И. А.

43076. Действие каротиноидов на процессы самоокисления и полимеризации. Сообщение IV. Самоокисление и полимеризация циклогексена в присутствии α- и β-каротина. Бодя, Флореску (Asupra acțiunii carotinoidelor in procese de autoxidare și polimerizare. Nota IV. Autoxidarea și polimerizarea ciclohexenei in prezență de α și β-carotină. Bodea C., Florescu M.), Studii și cercetări chim., 1955, **3**, № 1-2, 103—111 (рум.)

Действие α- и β-каротина (I и II) на самоокисление циклогексена (III) подтверждает, что самоокисление III представляет собой цепной процесс, инициируемый перекисными радикалами типа $\overline{CH_2(CH_2)_2CH{=}CH\ CH}$—O—O· и протекающий посредством коротких цепей. Такие же радикалы появляются и при полимеризации III. III, полученный из циклогексанола, до исследования хранился в атмосфере CO_2. На появление перекисных радикалов при самоокислении III указывает то, что разб. р-ры I или II в III быстро обесцвечиваются на воздухе (быстрее при 40—70°, чем при ~20°), что поглощение O_2 чистым III или р-ром III в ацетоне замедляется добавками I или II и тем, что III после нескольких минут стояния на воздухе быстро обесцвечивает индиго. Полимеризация III замедляется добавками I или II. Приведены кривые изменения вязкости чистого III и р-ров 20 *мг* I или II в 25 *мл* III при 40°. При неограниченном доступе воздуха к реакционной массе скорость полимеризации резко возрастает. Это, а также действие I и II на полимеризацию III свидетельствуют о склонности перекисных радикалов образовывать кислородосодержащие полимеры. И. А.

43077. Новые взгляды на механизм реакции Гриньяра. Конов (Nya synpunkter på Grignard-reaktionernas mekanism. Konow R. von), Finska kemistsamfundets medd., 1955, **63**, № 3-4, 85—90 (швед.)

Критически рассмотрены литературные данные, позволяющие заключить, что р-ции Гриньяра основаны на переносе электронов и могут быть классифицированы как р-ции окисления. В первой стадии металлич. Mg отдает электрон галоиду, образуя с ним электровалентную связь; связь между Mg и C предполагается ковалентной. Совместная пара электронов передается от связи Mg : C к связи O : C при окислении O_2 с образованием ковалентной связи C : O. Геометрич. строение магнийорганич. соединений зависит от электрич. свойств атомов и ионов, так как радиус ионов изменяется в соответствии с электрич. зарядами. Автор развивает мысль о пульсирующем атомном радиусе как причине эффекта поляризации и активности в р-ции. Все группы атомов, которые затронуты пульсацией, становятся поляризованными и активными. Л. П.

См. также: Строение органич. соед. 42279—42282, 42296, 42298, 42299, 42314 42316—42318, 42338, 42344, 42407, 42732, 43255, 43331, 43345, 43351, 44532, 44774. Реакционная способность 42284, 42310, 42329, 43108, 43113, 43167, 43425. Механизм и кинетика р-ций 42645, 42647—42649, 42652, 42653, 42658, 42659, 42664—42675, 42717; 42719, 42723, 42729, 42741—42747, 42754, 42759, 42829, 43144, 43235, 43269

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

43078. Изучение реакции Реппе в Японии. Мурахаси (我國に於けるレッペ反應の研究. 村橋俊介), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, **13**, № 5, 195—202 (япон.)

43079. Алкилирование н-бутана пропиленом при высоких давлениях и температурах. Якушкина С. Е., Кугучева Е. Е., Полковников Б. Д., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 1, 103—105

Исследовано термич. алкилирование $н\text{-}C_4H_{10}$ (I) пропиленом (II) в проточной системе при давл. 1500—3000 *ат* и т-ре 400—500°. Состав исходной газовой смеси: 80 об. % I, 20 об. % II, средняя скорость подачи 0,21—0,55 *л/мин.*, продолжительность опыта 155—360 мин. Жидкие продукты р-ции разгоняли на узкие фракции, для каждой определяли содержание непредельных, коэфф. преломления, в некоторых случаях уд. вес. Приведены кривые разгонки продуктов алкилирования (ПА). Увеличение давл. от 1500 до 3000 *ат* при 400° почти не влияет на общий выход ПА (76,5—94,6 вес. % на взятый II), но увеличивает выход гептановой фракции от 9 до 24 час. % на взятый II. Повышение т-ры от 400° до 450° при 3000 *ат* увеличивает выход ПА от 87 до 245 вес. % на взятый II за счет высококипящ. фракций. При 500° (2000 *ат*) наблюдается сильное осмоление и отложение кокса. Изменение скорости подачи почти не влияет на процесс. Кол-во непредельных невелико, особенно при давл. 3000 *ат* Проба на ароматич. углеводороды во фракциях >114° отрицательна. Из гептановой фракции выделен углеводород (65 вес. %), близкий по константам (т. кип. 90,7—91,3°, n_D^{20} 1,38973, бромное число 0,4) к 3-метилгексану, откуда следует, что I реагирует с II в условиях опыта, повидимому, без предварительной изомеризации в $изо\text{-}C_4H_{10}$. О. Н.

43080. Пентаметиленгликоль $HO(CH_2)_5OH$. Карьер (Pentamethyleenglycol $HO(CH_2)_5OH$. Carrière G.), Chem. en pharmac. techn., 1956, **11**, № **11**, 163—164 (голл.)

Обзор. Библ. 14 назв. И. Ц.

43081. Реакция Гербета с цетиловым спиртом. Зульцбахер (The Guerbet reaction of cetyl alcohol. Sulzbacher M.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 12, 637—641 (англ.)

Улучшены условия проведения р-ции Гербета. В новых условиях подавляется образование кетонов и к-т. Р-ция применима к низшим спиртам ($н\text{-}C_4H_9OH$, $н\text{-}C_5H_{11}OH$), высшим ($C_{12}H_{25}OH$) и к смеси насыщ. спиртов из спермацета. Смесь 1 моля цетилового спирта (I), 0,3 моля KOH и 0,15 моля B_2O_3 выдерживают 5 час. при 300° (перемешивание при повышении т-ры, незначительное выделение H_2), разбавляют водой, извлекают теплым C_6H_6 или отсасывают, остаток фракционируют в вакууме, неизмененный I 20%, выход спиртов C_{32} 79%. Кристаллизацией дистиллата из абс. спирта выделяют 2-тетрадецилоктадециловый спирт (II), т. кип. 308—310°/15 *мм*, т. пл. 38—39°. Строение II доказывается окислением CrO_3 (80°, 1 час) до гексадецилтетрадецилкетона (III), т. пл. 75° (из бзл.+ абс. сп., 2 : 1), и гексадецилтетрадециловой к-ты, т. пл. 56° (из ацетона); анилид, т. пл. 83° (из абс. сп.). При восстановлении III дает гексадецилтетрадецилкарбинол, т. пл. 81,5°. Медленным нагреванием II с 10%-ным $KHSO_4$ до 280° в вакууме получают 1-гексадецил-1-тетрадецилэтилен (IV), т. кип. 294—297°/14 *мм*, т. пл. 27° (из ацетона); IV при окислении дает III. Если р-цию Гербета проводить с р-ром 0,33 *г-атома* Na в 1 моле I, то при 240° начинается выделение H_2, за 30 мин. выделяется 0,66 моля H_2; остановка р-ции в момент прекращения выделения H_2 приводит к образованию спиртов C_{32}, содержащих значительную примесь ненасыщ. спиртов. Е. А.

43082. **Окиси триметилена. I. Реакция 2-хлоргексанола-4 и 1-фенилбутанола-1 со щелочью. Гейлорд, Кроудл, Химлер, Пип** (Trimetylene oxides. I. Reaction of 2-chloro-4-hexanol and 1-phenyl-3-chloro-1-butanol with alkali. Gaylord Norman G., Crowdle James H., Himmler William A., Pepe Henry J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 1, 59—61 (англ.)

2-хлоргексанол-4 (I) при взаимодействии с KOH наряду с окисью 1-метил-3-этилтриметилена (II) дает гексен-2-ол-4 (III), пропилен (IV) и C_2H_5COOH (V). Аналогично 1-фенил-3-хлорбутанол-1 (VI) реагирует с KOH с образованием IV (20%), $C_6H_5CH_2OH$ (14%), C_6H_5COOH (12%), дифенила и димера фенилбутадиена (33%). Обсуждается механизм р-ций. 5 молей сухого HCl пропускают в р-р 5 молей $CH_3C{=}CHCHO$ в 350 *мл* эфира при —10°; полученный р-р β-хлормасляного альдегида (VII) охлаждают, встряхивают 10 мин. с безводн. Na_2CO_3, сушат $CaCl_2$ и, охладив до —10°, прибавляют по каплям (2 часа, т-ра р-ции 0°) к C_2H_5MgBr (из 6 молей Mg) в 1,4 *л* эфира, смесь перемешивают (1 час, ~20°), выход I 42,6%, т. кип. 51—53°/1,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4419, d_4^{25} 0,9734. I с CH_3COCl дает 2-хлор-4-ацетоксигексан, выход 68,5%, т. кип. 56°/1,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4300, d_4^{25} 1,0102. Аналогично из $CH_3C{=}CHCHO$ и C_6H_5MgBr получают VI, выход 55%, т. кип. 106—107°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5315, $n^{30}D$ 1,5293, d_4^{30} 1,007; α-нафтилуретан, т. пл. 141—142°. VI при действии CH_3COCl дает 1-фенил-3-хлорбутилацетат, выход 74%, т. кип. 107—108°/1,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5042, d_4^{25} 1,1027. Из $ClCH_2CH_2CHO$ (получен аналогично VII из $CH_2{=}CHCHO$ и HCl) и CH_3MgJ получен 4-хлорбутанол-2, выход 33%, т. кип. 48—50°/2 *мм*, последний с $(CH_3CO)_2O$ дает 2-ацетокси-4-хлорбутан (VIII), выход 83%, т. кип. 68—70°/11 *мм*. 0,5 моля I и 1 моль порошка KOH перемешивают 15—30 мин., затем при 75—100° (2 часа) (выделяется 21,08% IV) и при 130° (1—2 часа) отгоняют II, остаток разбавляют 200 *мл* воды и экстрагируют эфиром; общий выход II 25,2%, т. кип. 98—99°, $n^{25}D$ 1,3972, d_4^{25} 0,8157, выход III 25,2%, т. кип. 134—135°, $n^{25}D$ 1,4300, d_4^{25} 0,8637. Из водн. слоя выделено 18,4% V. 1,33 моля VIII прибавляют при перемешивании (45 мин., 150—160°) к смеси 4,9 моля NaOH, 3,5 моля KOH и 15 *мл* воды, отгоняя окись 1-метилтриметилена выход 68%, т. кип. 59—60°, $n^{25}D$ 1,3886. В. А.

43083. **Органические перекиси. Карножицкий** (Peroxydes organiques. Karnojitzky V.), Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 929—939 (франц.) Обзор. Библ. 57 назв. И. Ц.

43084. **О перекисных производных ацетальдегида. Д'Анс, Доссов, Матнер** (Über Peroxyd-Derivate des Acetaldehyds. D'Ans J., Dossow K., Mattner J.), Angew. Chemie, 1954, **66**, № 20, 633—635 (нем.)

С целью выяснения строения соединений, образующихся при аутоокислении CH_3CHO (I), изучались продукты р-ции I с $CH_3C(O)OOH$ (II), O_2 и ацилирование оксиэтилгидроперекиси (III) кетеном. Установлено, что при —40° в толуоле I образует с II кристаллич. продукт присоединения (IV), разлагающийся > 0°. В абс. эфире I и II дают эфират IV, т. пл. +8° (содержание активного кислорода (O_a) 6,71%, титрование 0,1 н. KOH дает 58,2% к-ты в пересчете на CH_3COOH). Другие альдегиды дают в подобных условиях продукты не поддающиеся очистке при —50°. С O_2 I образует соединение, которому приписывается строение $H_3CC(O)OOCHOHCH_3$ (V); предполагается, что V представляет собой первичный продукт аутоокисления I. III с кетеном дает $CH_3CH(OCOCH_3)OOCOCH_3$ (VI). Гидролиз VI 0,1 н. NaOH протекает согласно р-ции: 2 VI + 5 NaOH → $5CH_3COONa + CH_3CHO + H_2O_2 + 2H_2O$. Перборацетат не пригоден для ацилирования. IV в этих условиях дает CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$ и немного перекиси ацетила. Получение II и IV проводили в отсутствие катализаторов и влаги. К 25 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 15 *мл* лед. CH_3COOH добавляют при охлаждении 35 *мл* конц. H_2SO_4, через 12 час. перегоняют в вакууме (т-ра бани 70°), выход 75%-ной II 81%. Через р-р I в толуоле пропускают N_2, охлаждают до —50°, добавляют эквивалентное кол-во II, через 8 час. выпадает IV, т. пл. от —21° до —19° (из толуола); O_a 11,95, 12,05% (O_a определяли иодометрически в $(CH_3CO)_2O$). Выше 0° IV разлагается с образованием CH_3COOH (88,4%). $(CH_3CO)_2O$ не обнаружен. III, полученную из I и H_2O_2 в эфире, обрабатывают кетеном. Масло после отгонки р-рителя при разгонке в вакууме разлагается, O_a 9,55, 9,60%; CH_3CO- 96,7%, $n^{20}D$ 1,4159. I (из чистейшего паральдегида) окисляют O_2 при —20°, через 6 час. р-р упаривают в вакууме, получают V, т. пл. 22,5—23°, $n^{20}D$ 1,4160, O_a 13,20, 13,35%, мол. в. 116—127. Термич. разложение V дает CH_3COOH, выход 94%. Б. М.

43085. **3,5-дихлорпентанон-2. Кромби, Харпер, Стокс** (3 : 5-dichloropentan-2-one. Crombie L., Harper S. H., Stokes B. J.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4488—4489 (англ.)

Установлено, что основным продуктом декарбоксилирования ацетилхлорбутиролактона (I) с последующей обработкой HCl является 3,5-дихлорпентанон-2 (II), а не 2,3-дихлор-2-метилтетрагидрофуран, как утверждалось ранее (см. Kerestzy, Wolf, Англ. пат. 609 803, 615 404; Konig. и др., пат. США 2 393 109). Кетонную структуру II подтверждает ИК-спектр. 327 *г* SO_2Cl_2 прибавляют за 90 мин. к 308 *г* ацетилбутиролактона, через 12 час. добавляют 100 *мл* воды, экстрагируют эфиром, получают 376 *г* неочищ. I, который обрабатывают 188 *мл* конц. HCl, нагревают при 30—50° 3 часа, охлаждают, пропускают 2,5 часа HCl (газ), экстрагируют петр. эфиром 131 *г* II, т. кип. 53°/0,4 *мм*, 99°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4632; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 133—135° (из сп.). И. М.

43086. **Синтез глутаровой кислоты из левулиновой кислоты по методу Вильгеродта. Мацуи, Кубо, Киби** (Willgerodt 反應に依る Levulinic acid より Glutaric acid の合成. 松井正直, 久保博司, 吉比正夫), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, **29**, № 11, 893-894 (япон.; рез. англ.)

Описано применение р-ции Вильгеродта для синтеза глутаровой к-ты (I) из левулиновой (II) двумя способами А и Б. Способ А: II нагревают (170°) с серой и $(NH_4)_2S_x$ в автоклаве, выход I 18%. Способ Б: II или метиловый эфир II (III) нагревают (150°) с серой в морфолине (IV) (мол. соотношение II : IV : S = 2 : 3 : 3; III : IV : S = 1 : 1 : 1), из II выход I 18% (побочный продукт ~1% янтарной к-ты); из III выход I 20%. Е. Ц.

43087. **Диастереомеры α-метил-α'-этилглутаровой к-ты. Бендс** (The diastereomers of α-methyl-α'-ethyl-glutaric acid. Bendz Gerd), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 10, 1729—1730 (англ.)

Диастереомерные α-метил-α'-этилглутаровые к-ты (I) получены двумя методами: 1) метилметакрилат добавляют к спирт. р-ру $C_2H_5CH(COOC_2H_5)_2$ (II) в присутствии C_2H_5ONa с образованием $C_2H_5C(COOC_2H_5)_2$-$C(CH_3)_2COOCH_3$ (III), выход 45%, т. кип. 160—162°/7 *мм*; 2) конденсируют этиловый эфир α-бромизомасляной к-ты с II, выход III 68%. III кипятят 25 час.

в избытке конц. HCl и упаривают досуха; нагревание остатка (170°, 3 часа) приводит к I в виде смеси изомеров, т. пл. 67—74° (из воды). Для разделения 27,8 г смеси растворяют в 149 г воды и при 40—50° добавляют $CaCO_3$ (75% кол-ва, необходимого для образования кислой Са-соли), осадок подкисляют и извлекают эфиром 11,35 г I, т. пл. 105,5° (из воды), (Ia). Аналогично из фильтрата получают 15,4 г I, т. пл. 83,5—84,5°, (Iб). Приводится % Ia и т. пл. смеси в °C: 27,4, 62—68; 52, 1, 64—73; 76,6, 81—91. **Ia,** повидимому, является рацематом **I**, а **Iб** отвечает *мезо*-форме. Т. К.

43088. Перекиси. II. Получение, характеристика и полярографические данные алифатических надкислот с длинной цепью. Паркер, Риччути, Огг, Суэрн (Peroxides. II. Preparation, characterization and polarographic behavior of longchain aliphatic peracids. Parker Winfred E., Ricciuti Constantine, Ogg C. L., Swern Daniel), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4037—4042 (англ.)

Описан новый метод получения алифатич. надкислот (I), основанный на нуклеофильном характере H_2O_2: $RCOOH + HOSO_4 \rightarrow RCOOH_2^+ + HSO_4^-$; $RCOOH_2^+ + H_2O_2 \rightarrow RC(O)OOH + H_3O^+$. **I** от C_7 до C_{18} плохо растворимы в H_2SO_4, нерастворимы в H_2O, растворимы в эфире и спирте, обладают неприятным запахом, раздражают слизистые оболочки и кожу. Приведены полярограммы для надлауриновой к-ты (II) в интервале 30 мин., которые указывают на взаимодействие II с компонентами электролита. Полярографически исследована кинетика р-ции восьми I со смесью CH_3OH-C_6H_6. Определены константы скорости псевдо-мономолекулярных р-ций I с CH_3OH при 25°. К 0,1 моля лауриновой к-ты в 43 г 95%-ной H_2SO_4 при 10° за 10 мин. добавлено 0,15 моля 50%-ной H_2O_2 (т-ра $\leqslant$ 20—30°), через 50 мин. смесь промыта несколько раз ледяной водой, осадок экстрагирован эфиром, выделена 97%-ная II, т. пл. 52° (из петр. эф.). С 100% молярного избытка 50%-ной H_2O_2 выделено за 30 мин. 22 г 98%-ной II. Получены I (приведены исходная к-та, кол-во исходной к-ты в молях, 95%-ной H_2SO_4 в г и 50%-ной H_2O_2 в молях, I, выход в %, т. пл. и т-ра перекристаллизации в °C); 0,15, 32,4, 0,225, надкаприловая к-та, 95, 31—31,5, —20; 0,15, 39,2, 0,225, надпеларгоновая к-та (III), 99, 35—35,5, —20; 0,1, 30, 0,15, надкаприновая к-та, 95, 40,8—41,4, —20; 0,054, 20, 0,08, надундекановая к-та, 95, 47,5—48,0; 0,047, 22, 0,075, надтридекановая к-та, 92, 53,7—54,3, 0; 0,1, 60, 0,15, надмиристиновая к-та, 85, 56, 0; 0,1, 77, 0,15, надпальмитиновая к-та, 61, 61—61,5, 0; 0,07, 60, 0,105, надстеариновая к-та, 66, —, —. При помощи 0,0345 моля III в 30 мл C_6H_6 при 20—25° окисляют 0,0314 моля олеиновой к-ты до *цис*-9,10-эпоксистеариновой к-ты, выход 65%. При 7-дневном хранении (25°) III потеряла активность на 15%. Сообщение I см. Org. Syntheses, 1954, **34**, 90. В. Л.

43089. 2-метил-3-окси-4-метоксипентан-3-карбоновые кислоты. Драй (The 2-methyl-3-hydroxy-4-methoxypentane-3-acids. Dry L. J.), J. S. Afric. Chem. Inst., 1954, **7**, № 1, 37—40 (англ.; рез. африк.)

Синтезирована 2-метил-3-окси-4-метоксипентанкарбоновая-3 к-та (I) из 2-метил-4-метоксипентанона-3 (II), который конденсировали с C_2H_2 в 2-метил-3-этинил-4-метоксипентанол-3 (III), последний гидратировали в 2-метил-3-ацетил-4-метоксипентанол-3 (IV), и IV окисляли в I, выделенную в виде маслообразной смеси *трео*- и *эритро*-форм. Выделить кристаллич. I путем гидролиза 2-метил-3-бром-4-метоксипентанкарбоновой-3 к-ты (V) (получена с низким выходом бромированием 2-метил-3-бром-4-метоксипентан-3-карбоновой к-ты (VI)) не удалось. К р-ру $(CH_3)_2CH$ MgBr (из 40 г Mg) в эфире при —5° за 1 час прибавили 183 г $CdCl_2$ и через 30 мин. (< —1°) внесли 74 г хлорангидрида α-метоксипропионовой к-ты (получен с выходом 73%, т. кип. 66—74°/230 мм) в 350 мл эфира, через 15 час. (при 0°) гидролизовали льдом и 2 н. H_2SO_4; выход II 30,5%, т. кип. 65—75°/40 мм; семикарбазон, т. пл. 145—146° (из воды). II получен также прибавлением 25,7 г α-метоксипропионитрила в 30 мл эфира к $(CH_3)_2$CHMgBr (из 12 г Mg) в р-ре эфира, р-р выдержали 18 час. при ~20°, затем гидролизовали, выход II 69%. К р-ру 22 г К в 213 г *трет*-C_4H_9OH и 100 мл эфира в токе C_2H_2 за 1 час прибавили 63,5 г II в 100 мл эфира. После 4 час. пропускания C_2H_2 смесь вылили при 0° в 700 мл 1,15 н. H_2SO_4, выход III 75%, т. кип. 101—103°/40 мм. 66,5 г III за 20 мин. прибавили в кипящий р-р 10 г HgO в 350 мл 2 н. H_2SO_4, смесь кипятили еще 1 час, отогнали с водяным паром IV, выход 63%, т. кип. 102—107°/35 мм; семикарбазон, т. пл. 218° (разл.; из бзл.). К 30 г IV в 300 мл воды прибавляли порциями поочередно р-р 216 г J_2 и 258 г KJ в 1,5 л воды и р-р 69 г NaOH в 750 мл воды; верхний слой насытили SO_2 и, подщелочив K_2CO_3, упарили в вакууме, остаток подкислили 6 н. HCl и экстрагировали $CHCl_3$, 2 г I; морфиновая соль, т. пл. 158—164° (из влажного ацетона). 5 г 2-метилпентен-3-карбоновой-3 к-ты и 12,5 г $(CH_3COO)_2Hg$ растворили в 55 мл CH_3OH при 55°, добавили 0,2 г HNO_3 и оставили на 48 час. при ~20°, получили 10 г ангидро-2-метил-3-меркурокси-4-метоксипентанкарбоновой-3 к-ты, 34,7 г которой бромировали в водн. р-ре 36 г KBr. Выделившаяся VI, т. пл. 108—109° (из этилацетата-петр. эф.), при дальнейшем прибавлении Br_2 переходила в V. А. О.

43090. О 3,8-диоксасебациновой кислоте. Нердель, Роте (Über 3.8-Dioxasebacinsäure. Nerdel Friedrich, Rothe Johannes), Chem. Ber., 1956, **89**, № 1, 73—77 (нем.)

Описан метод синтеза 3,8-диоксасебациновой к-ты (I) и ее производных. К р-ру 58 г Na в 500 мл CH_3OH прибавляют 119 г бутандиола-1,4 (II), нагревают до 130°, отгоняют CH_3OH и нагревают 2,5 часа при 130—150° в вакууме; осадок нагревают с 400 мл ксилола (III) и 264 мл $ClCH_2COOC_2H_5$ (6 час., 70—80°), добавляют воду, III отделяют, водн. слой экстрагируют диизопропиловым эфиром, полученные 159 г диэтилового эфира I (IV) встряхивают 6 час. с 7-кратным кол-вом конц. водн. NH_3, выход диамида I (V) 11%, т. пл. 188,5—189,5° (из воды). После упаривания аммиачного фильтрата выпадает осадок ω-оксибутоксиацетамида (VI), выход 22% (считая на II), т. пл. 102° (из сп. или этилацетата, затем из хлф.). В смесь 18 г II, 15 г триоксиметилена и 60 мл C_6H_6 пропускают HCl (газ) при 15°, через 6 час. водн. слой отделяют, C_6H_6 отгоняют, остаток добавляют по каплям к кипящей суспензии 40 г CuCN в 100 мл толуола, кипятят 4 часа, выход динитрила I (VII) 27%, т. кип. 89—90°/0,007 мм, $n^{20}D$ 1,4442, d_4^{20} 1,0506. Загрязненный серой VII может быть получен кипячением V с $SOCl_2$ (2 часа). VII при нагревании (4 часа) с ацетоном и 3%-ной H_2O_2 (pH 10) дает V, выход 54%. 16 г NaOH в 400 мл воды и 20,4 г V нагревают на водяной бане 3 часа, добавляют 14 мл конц. H_2SO_4 и экстрагируют 32 часа эфиром, выход I 85%, т. пл. 89—89,5° (из хлф.). При кипячении V с 2 н. H_2SO_4 выход I 60%; VII с 20%-ной NaOH дает I, выход 86%. IV получен из I и диазоэтана, выход ~100%, т. кип. 103°/0,001 мм, т. пл. 39,5—40° (из петр. эф.). При кипячении I (6 час.) с абс. спиртом в присутствии конц. H_2SO_4 получают IV, выход 38%. IV с конц. жидким NH_3 (6 час.) дает V, выход 75%. Из 1 г V и 2 мл анилина (5 час., 200°) получен дианилид I, выход ~100%, т. пл. 98—99° (из CH_3OH и эф.).

6 *г* **I** и 2,3 *г* гексаметилендиамина в 25 *мл* спирта при нагревании дают соль гексаметилендиамина и **I** (**VIII**), выход 97%, т. пл. 167—168° (из сп.). Нагревают **VIII** (185°/14 *мм*, 3 часа), получают продукт конденсации, т. пл. 91—95° (из сп.); на воздухе происходит разложение **VIII** при 240—250°. При попытке омылить **VI** водн. NaOH получен полимер состава $C_6H_{10}O_3$, т. пл. 50—51° (из ацетона). $(CH_2CH_2ONa)_2$ и $ClCH_2COOH$ в диизопропиловом эфире дают дихлорацетат **II**. И. М.

43091. Изучение мукогалогеновых кислот. IV. Замещение галогена в сложных псевдоэфирах. Уассерман, Прекопио (Studies on the mucohalic acids. IV. Replacement of halogen in the pseudo ester series. Wasserman Harry H., Precopio Frank M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 5, 1242—1243 (англ.)

Установлено, что при р-ции анилина с метиловыми псевдоэфирами α, β-дигалоген-β-формилакриловых (мукогалогеновых) к-т происходит замещение галогена в β-положении к карбонилу, а не в α-положении, как это утверждалось ранее (см. Simonis H., Ber., 1901, **34**, 509). Это доказывается синтезами α-хлор-β-анилин-γ-метоксикротонового лактона (**I**) и α-бром-β-анилино-γ-метоксикротонового лактона (**II**). Смесь 9,5 *г* α-хлор-β-бром-β-формилакриловой к-ты (**III**), 50 *г* CH_3OH, 10 капель конц. H_2SO_4 кипятили 12 час., выливали в 200 *мл* воды, экстрагировали C_6H_6, выход метилового псевдоэфира **III** (**IV**) 82%, т. кип. 53—54° / 0,1 *мм*, n_D^{25} 1.5148. К охлажд. р-ру 1 *г* **IV** в 2 *мл* CH_3OH добавляли р-р 0,87 *г* анилина в 2 *мл* CH_3OH, смесь выдерживали 12 час. на холоду, затем прибавляли по каплям воду, отделяли **I**, т. пл. 123—125° (из CH_3OH). **I** идентичен анилиновому производному, полученному из псевдоэфира α, β-дихлор-β-формилакриловой к-ты (**V**). В сходных условиях из α-бром-β-хлор-β-формилакриловой к-ты через псевдоэфир α-бром-β-хлор-γ-метоксикротонолактона был получен **II**, т. пл. 116—117°, идентичный анилиновому производному **V**. Сообщение III см. РЖХим, 1954, 14442. Е. Р.

43092. Свободно-радикальное присоединение алифатических альдегидов к аллиловым эфирам. Окавара, Комэда, Имото (アリルエステル類と脂肪族アルデヒドのラジカル付加反應. 大河原信, 米田義章, 井本英二), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 9, 705—708 (япон.)

CH_3CHO (**I**) и C_3H_7CHO (**II**) в присутствии перекиси бензоила (**III**) присоединяются к $CH_2{=}CHCH_2CN$ (**IV**) с образованием соответственно $CH_3CO(CH_2)_3CN$ (**V**) и *н*-$C_3H_7CO(CH_2)_3CN$ (**VI**). Аналогично при р-ции **II** с $CH_2{=}CHCH_2COOH$ (**VII**) получен *н*-$C_3H_7CO(CH_2)_3COOH$ (**VIII**). При взаимодействии **I** и **II** с аллилацетатом (**IX**) помимо $CH_3CO(CH_2)_3OCOCH_3$ (**X**) и соответственно *н*-$C_3H_7CO(CH_2)_3OCOCH_3$ (**XI**) образуются CH_3COCH_2-$CH(COCH_3)CH_2OCOCH_3$ (**XII**) (в случае **I**), *н*-$C_3H_7COCH_2CH(COC_3H_7)CH_2OCOCH_3$ (**XIII**) и *н*-C_3H_7-$COCH_2CH(CH_2)_3OCHCH_3CH_2OCOCH_3$ (**XIV**) (в случае **II**) по общей схеме: $III \rightarrow C_6H_5COO^{\cdot}$ (или $C_6H_5^{\cdot}$); $RCHO + C_6H_5COO^{\cdot}$ (или $C_6H_5^{\cdot}$) $\rightarrow RCO + C_6H_5COOH$ (или C_6H_6); $RCO^{\cdot} + IX \rightarrow RCOCH_2CH^{\cdot}CH_2OCOCH_3 \xrightarrow{RCHO} RCO(CH_2)_3OCOCH_3 + R\dot{C}O$ и $RCOCH_2CH\dot{C}H_2OCOCH_3 + R\dot{C}O \rightarrow RCOCH_2CH(COR)CH_2OCOCH_3$. Структура **X** подтверждена ИК-спектром: 5,3 μ (CO), 8,1 μ (сложноэфирная группа) и окислением (водн. $KMnO_4$, Na_2CO_3, 10—20°) с образованием $CH_3CO(CH_2)_2COOH$ (идентифицирована по амиду). Структура **XII** подтверждена окислением ($KMnO_4$, вода, Na_2CO_3, 20—25°) до ацетонилацетона (идентифицирован по диоксиму). 0,5 моля **IV**, 3 моля **I** и 1 *г* **III** нагревают в атмосфере H_2 при 78—82° 16 час., удаляют избыток **I**, извлекают эфиром, повторной разгонкой выделяют 3,5 *г* **V**, т. кип. 84—86°/5 *мм*, $n^{22}D$ 1,4805. 0,56 моля **IV**, 2,8 моля **II** и 1, 35 *г* **III** нагревают (80—82°) в токе N_2 27 час., через 5,7 и 8 час. от начала р-ции вводят еще 0,6 *г*, 0,6 *г* и 0,3 *г* **III**, отгоняют при 60 *мм* до 48°, повторной разгонкой остатка выделяют 2,7 *г* **VI**, т. кип. 95—98°/6 *мм*, $n^{21}D$ 1,4477; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 169—169,5° (из сп.). 3 *г* **VI** кипятят 5 час. с 50 *мл* 30%-ной H_2SO_4, подщелачивают, промывают эфиром, подкисляют, извлекают эфиром, получают 1 *г* **VIII**. 0,2 моля **VII**, 5 молей **II** и 1,21 *г* **III** нагревают 18 час. (через 6 час. вводят еще 0,6 *г* **III**), отгоняют при 65 *мм* до 60°, повторной разгонкой остатка выделяют 3,5 *г* **VIII**, т. кип. 138—145°/10 *мм*, т. пл. 30—34°. 0,8 моля **IX**, 2,2 моля **I** и 5 *г* **III** нагревают в атмосфере CO_2 (80—85°, 14 час.), отгоняют до 120°, извлекают эфиром, повторной разгонкой выделяют **X**, выход 31,5%, т. кип. 75—78°/7 *мм*, $n^{10}D$ 1,4305; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 81—82° (из сп.) и 5 *г* **XII**, т. кип. 140—142°/7 *мм*, $n^{11,5}D$ 1,4530. 8 *г* **X** кипятят 1 час с 5 *г* KOH в 50 *мл* воды, получают 4,5 *г* $CH_3CO(CH_2)_3OH$, т. кип. 114—116°/34 *мм*, $n^{15}D$ 1,4444; семикарбазид, т. пл. 154—155°. 0,7 моля **IX**, 4,2 моля **II** нагревают при 80—83° 25 час. через 8 и 16 час. после начала нагревания добавляют по 1,5 *г* **III**, отгоняют избыток **II**, промывают $NaHSO_3$, 5%-ным NaOH, повторной разгонкой выделяют **XI**, выход 46%, т. кип. 103—105°/8 *мм*, $n^{16,5}D$ 1,4305, и смесь **XII** и **XIII**, т. кип. 180—210°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4560. 30 *г* **XI** кипятят 2 часа с 15%-ным NaOH, получают *н*-C_3H_7CO-$(CH_2)_3OH$ (**XV**), выход 18 *г*, т. кип. 93—95°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4417; уретан, т. пл. 97—98,5° (из лигр.); ИК-спектр 5,9 μ (CO), 2,9 μ, 9,8 μ (OH). 5 *г* **XV** и 1 *г* H_3PO_4 нагревают 30 мин. при 120°, получают 1 *г* 2-пропил-4,5-дигидрофурана, т. кип. 131—132°, $n^{20}D$ 1,4670. При окислении **XI** 61,5%-ной HNO_3 (нагревание 1 час) образуется $(COOH)_2$. 0,06 моля **XV**, 0,18 моля 48%-ной HBr нагревают 1,5 часа, получают *н*-$C_3H_7CO(CH_2)_3Br$, выход 46,5%, т. кип. 80—82°/8 *мм*, $n^{11}D$ 1,4736. 0,026 моля последнего и 0,6 моля KCN нагревают в присутствии 0,5 *г* KJ в 50 *мл* $CH_3CH(OH)$-CH_2OH при 100° 6 час., промывают 100 *мл* воды, извлекают эфиром, разгонкой выделяют **VI**, выход 48,5%. Л. Я.

43093. Синтез и очистка N-метилацетамида для инъекционных жидкостей. Лянге (Synteza i oczyszçzanie N-metyloacetamidu do płynów injekcyjnych. Lange Helena), Acta Polon, pharmac., 1955, **11**, Dodatek: Pam. II Ogólnopolsk. Zjazdu nauk. Pol. towarz. Farmac. Łodzi, 50—51 (польск.)

N-метилацетамид (**I**) получен с выходом > 90% из этилацетата и CH_3NH_2. **I** очищают перегонкой при пониженном давлении в присутствии Na_2CO_3, K_2CO_3, бората натрия или $Ba(OH)_2$. В качестве критерия чистоты принято n^{30} 1,4290—1,4295. W. Tuszko

43094. Производные диэтаноламина и жирных кислот. Троубридж, Фок, Кремс (Fatty acid derivatives of diethanolamine. Trowbridge J. R., Falk R. A., Krems I. J.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 8, 990—995 (англ.)

С целью выяснения влияния примеси сложных эфиров на поверхностную активность продуктов р-ции жирных к-т с этаноламином (**I**) синтезированы ацильные производные **I**: $C_{11}H_{23}CON(CH_2CH_2OH)_2$ (**II**), $C_{11}H_{23}CON(CH_2CH_2OCOC_{11}H_{23})_2$ (**III**), $C_{11}H_{23}CON$-$(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2OCOC_{11}H_{23}$ (**IV**), $HN(CH_2CH_2$-$OCOC_{11}H_{23})$ (**V**) и $HOCH_2CH_2NHCH_2CH_2OCOC_{11}H_{23}$ (**VI**). Уточнены т-ры плавления диэтаноламидов (ДЭА) миристиновой (57—58°), пальмитиновой (63—64°), стеариновой к-т (72—73°). ДЭА к-т получали, приливая 0,1 моля хлорангидрида к-ты в 25 *мл* $CHCl_3$ к р-ру

0,3 моля **I** в 25 *мл* $CHCl_3$ при 15—20° и перемешивании, промывали 5%-ным р-ром Na_2SO_4 (3—5 раз по 50 *мл*), р-ритель отгоняли в вакууме, кристаллизовали из семикратного кол-ва ацетона или лигроина, критерий чистоты ДЭА — отсутствие амина и к-ты по анализу и ИК-спектру (отсутствие полосы поглощения эфирного CO (5,7—5,8 μ), наличие $\lambda_{макс}$ амидного CO (6,18 μ) и OH (2,95 μ)); выход ДЭА 80—90%. Р-р 0,1 моля **II** и 0,2 моля хлорангидрида лауриновой к-ты (**VII**) в 100 *мл* $CHCl_3$ кипятят 3 часа, охлаждают, отфильтровывают от хлоргидрата **V** (**VIII**) (5—10 *г*), удаляют р-ритель в вакууме, выход **III** 42 *г*, т. пл. 49—50° (из лигр.). К р-ру 0,25 моля **I** в 100 *мл* $CHCl_3$, насыщ. HCl (газ), приливают 0,5 моля **VII**, кипятят 3—4 часа, выход **VIII** 77 *г*, т. пл. 119—120° (из $CHCl_3$). Обработкой суспензии 5 *г* **VIII** в смеси 50 *мл* $CHCl_3$ и 50 *мл* воды 0,1 н. NaOH до pH 9 получают **V**, т. пл. 36—38° (из $CHCl_3$). К р-ру 0,1 моля **II** и 0,1 моля пиридина в 75 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 0,1 моля **VII** (20 мин., перемешивание), промывают 300 *мл* воды, р-ритель удаляют в вакууме, осадок растворяют в 200 *мл* гексана (т. кип. 60—71°), промывают 300 *мл* 80%-ного CH_3OH, выход **VI** 38 *г*. К р-ру 0,365 моля HCl (газа) в 620 *мл* диоксана прибавляют 0,365 моля **II**, выдерживают несколько дней при ~20°, выход хлоргидрата **VI** (**IX**) 64 *г*, т. пл. 99,8—100,3° (из $CHCl_3$ + лигр., затем из ацетона). Обработкой р-ра 20 *г* **IX** в 600 *мл* воды разб. р-ром NaOH до pH 10,5 (8°, извлечение эф., высушивание при охлаждении) получают **VI**, т. пл. 42—44° (из лигр.). **IV** (т. пл. 47—47,5° (из гексана)) получают аналогично **III** и **V** из 1 моля **II** и 1 моля **VII**. И. Б.

43095. Избирательное восстановление алифатических нитроэфиров алюмогидридом лития. Фьюэр, Кучера (Selective reduction of aliphatic nitroesters with lithium aluminum hydride. Feuer Henry, Kucera Thomas J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5740 (англ.)

Алифатич. нитроэфиры восстанавливаются $LiAlH_4$ при низкой т-ре до соответствующих нитроспиртов. 53,7 *мл* (43 ммоля) эфирного р-ра $LiAlH_4$ прибавляют 15 мин. к 86 ммолям $CH_3CH(NO_2)CH_2CH_2COOC_2H_5$ в 60 *мл* абс. эфира при —35°, смесь перемешивают 20 мин., добавляют 5 *мл* $CH_3COOC_2H_5$, гидролизуют при 0° 50 *мл* 20%-ной H_3PO_4 в присутствии 6 *г* $CO(NH_2)_2$, водн. слой экстрагируют эфиром; выход 4-нитропентанола 61%, т. кип. 90—92°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4479. Аналогично получены 4-метил-4-нитропентанол, выход 76%; 4,4-динитропентанол, выход 53%; 4,4-динитрогептандиол-1,7 (р-ритель тетрагидрофуран), выход 56%, т. пл. 74,5—75° (из CH_2Cl_2); бисфенилуретан, т. пл. 119,5—120° (из $C_2H_4Cl_2$). Е. Ц.

43096. Синтез и бактерицидные свойства некоторых четвертичных высших алкил-и-алкенилди-(2-оксиэтил)-аммониевых солей. Стефанович, Чирич (Синтеза неких кватернерних амонијум-соли виших алкил- и алкенил-*бис*-(2-хидроксиетил)-амина и њихово бактерицидно дејство. Стефановић Ђ., Ђирић J. C.), Гласник Хем. друштва, 1954, **19**, № 6, 373—388 (серб.; рез. англ.)

См. РЖХим, 1956, 3777.

43097. Отделение формальдегида от окиси *бис*-(β-хлорэтил)-метиламина. Арнольд, Веньякоб (Formaldehyd-Abbau von *Bis*-(β-chloräthyl)-methyl-amin-N-oxyd. Arnold Herbert, Venjakob Josef), Arzneimittel-Forsch., 1955, 5, № 12, 722—723 (нем.; рез. англ.)

Окись *бис*-(β-хлорэтил)-метиламина (**I**) в присутствии порошка Cu отщепляет CH_2O. Авторы считают, что CH_2O выделяется вследствие перегруппировки **I** в неустойчивый оксиметилен-*бис*-(β-хлорэтил)-амин, последний разлагается на CH_2O и *бис*-β-хлорэтиламин (**II**). Разложение **I** катализируют ионы $Cu^{\cdot\cdot}$ и особенно $Fe^{\cdot\cdot}$ в водн. р-ре. Образование избытка CH_2O при разложении **I** в кислой среде авторы объясняют гидролизом **II** в *бис*-(β-оксиэтил)-амин, который разлагался на CH_2O и $(CH_3)_2NH$. И. М.

43098. О моночетвертичных и мнимых бисчетвертичных солях диаминометана. Бёме, Ленерс (Über monoquartäre und angebliche bisquartäre Salze des Diamino-methans. Böhme Horst, Lehners Walter), Liebigs Ann. Chem., 1955, **595**, № 3, 169—178 (нем.)

Взаимодействием $CH_2[N(CH_3)_2]_2$ (**I**) с CH_3Br получена соль $[(CH_3)_3N^+CH_2N(CH_3)_2]Br^-$ (**II**). **II** устойчива при полном отсутствии влаги и в атмосфере N_2; на воздухе разлагается с образованием CH_2O, $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_2NH$. Гидролиз 1 моля **II** дает 0,97 моля CH_2O, 0,88 моля N,N-диметил-N′-фенилтиомочевины, 0,87 моля бромистого триметилфенациламмония, что подтверждает строение **II**. Экспериментально проверены работы по получению солей бисчетвертичных аммониевых оснований (Tsatsas G., Damiens R., Ann. pharmac. franç. 1949, **7**, 444; Braun J., Röver E., Chem. Ber., 1903, **36**, 1199). При замене **II** тетраэтилдиаминометаном (**III**) и тетра-*н*-пропилдиаминометаном (**IV**) получены смеси солей соответствующих вторичных и третичных аминов и четвертичных оснований. К 10,5 *г* CH_3Br в 50 *мл* абс. эфира при —20° прибавляют 10,2 *г* **II** в 50 *мл* абс. эфира, выдерживают день при 15—20°, отсасывают в токе N_2 **II**, выход 71%. При проведении опыта с **III** в условиях Цацаса и Дамьена образуется только $(C_2H_5)_3N \cdot HBr$, выход 37%. При р-ции 2,2 *г* **IV** и 3,0 *г* CH_3J в условиях Брауна и Ровера получен амин с т. пл. 92—94°, выход 84%. Из гидролизата полученного амина выделены основание $(CH_3)_2(н\text{-}H_3H_7)_2NOH$ в виде рейнеката и $(н\text{-}C_3H_7)_2NH$ в виде ди-*н*-пропилтиомочевины, выход 86%. Р-р 5,7 *г* $CH_3N(н\text{-}C_3H_7)_2$ и 7,5 *г* CH_3J в 75 *мл* абс. эфира выдерживают 1 день, осадок кристаллизуют из ацетона + эфира, выход $(CH_3)_2(н\text{-}C_3H_7)_2NJ$ 79%, т. пл. 181°; пикрат, т. пл. 93° (из этилацетата); рейнекат, т. пл. 148°. К 29,8 *г* CH_3J в 30 *мл* абс. эфира в токе N_2 при охлаждении прибавляют р-р 21,4 *г* **IV** в 30 *мл* абс. эфира, выдерживают 24 часа при ~20°. Выход иодистого дипропиламинометил-метил-дипропиламмония (**V**) 38%. Гидролизат **V** не дает осадка с солью Рейнеке. Гидролизат **V** был извлечен петр. эфиром; из вытяжки выделена дипропилфенилтиомочевина. В. Я.

43099. S-бензилтиурониевые соли. Фридигер, Педерсен (S-benzylthiuronium salts. Friediger A., Pedersen Christian), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 9, 1425—1430 (англ.)

Получены $[C_3H_5CH_2SC=NH(N^+H_3)]X^-$ (**I**), где X — остаток сульфо- или карбоновой к-ты. 0,01 *экв* к-ты растворяют в 10 *мл* 1 н. NaOH, р-р подкисляют (по метилроту; если к-та нерастворима, оставляют р-р слабощел.; в случае плохой растворимости Na-соли добавляют воду), к горячему р-ру приливают 0,01 *экв* хлорида S-бензилтиурония в 10 *мл* воды, охлаждают льдом, кристаллизуют из спирта или смеси спирта с водой и эфиром. Некоторые **I** титруют $HClO_4$ в лед. CH_3COOH (индикатор кристаллвиолет). Получены **I**: $X = RCH_2COO^-$ (указаны R и т. пл. **I** в °C): $CH_2=CHCH_2$, 155—158; Br, 144—145; C_2H_5OCSS, 149—150; 1-нафтил, 162—163; C_6H_5, 165—166; C_3H_7OCSS, 141—142; HS, 140—141. Получены **I**, $X = CH_2=CHCOO^-$ (указаны заместители в к-те и т. пл. **I** в °C): 3-C_6H_5CO, 127—129; 2-CN, 3-C_6H_5, 173; 3-(2-фурил), 170—171; 2-CH_3, 156. Получены **I**, $X = C_6H_5COO^-$ (указаны заместители в бензольном ядре и т. пл. **I** в °C): 3-NH_2, 160—161; 2-CH_3COO-5-NO_2, 163—165; 2-NH_2-5-Cl, 153—154; 2-C_6H_5CO,

177—178; 4-Br, 195—196; 2-Cl, 165—166; 3-Cl, 164—165; 4-Cl, 190; 2-(4-ClC_6H_4CO), 165—166; 2,4-Cl_2, 163—165; 3,4-Cl_2, 168—169; 2,4-$(C_2H_5O)_2$, 145—146; 2,4-$(HO)_2$, 165—166; 2,4-$(HO)_2$-5-Br, 170—171; 3,4-$(NO_2)_2$, 151—152; 3,5-$(NO_2)_2$, 178; 2-CHO, 121—122; 3-HO, 161—162; 2-HO-5-CH_3CO, 134—136; 2-(4-HOC_6H_5CO), 195—196; 2-HO-5-Br, 183—184; 2-HO-3,5-Cl_2, 158—159; 2-HO-3,5-J_2, 103—107; 2-HO-3,5-$[(CH_3)_2CH]_2$, 167—168; 2-HO-5-NO_2, 171—172; 2-HO-5-J, 197—198; 2-J, 162—163; 3-J, 178—179; 2-CH_3O, 163—164; 3-CH_3O, 176; 3-NO_2-4-CH_3, 167—168; 2-C_2H_5CO, 135; 2-(4-толуил), 171—172; 3,4,5-$(CH_3O)_3$, 162—164. Получены I, X = $CH_3CH_2CH_2COO^-$ (указаны заместители в к-те и т. пл. I в °C): 2-Br, 146—147; 2-Br-3-CH_3, 151—152; 2-Cl, 166—167; 4-циклогексил, 154—155; 2-C_2H_5, 133—134. Получены I, X = $C_6H_5CH = CHCOO^-$ (указаны заместители и т. пл. I в °C): α-CH_3CONH, 182—183; α-CH_3, 130—131; 4-CH_3, 175—176; 3-NO_2, 158—159; 4-NO_2, 208—209; α-C_6H_5O, 177—178. Получены I, X = $CH_2(COO^-)_2$ или $CH_2(COOH)(COO^-)$ (указан заместитель в к-те и т. пл. I в °C): $CH_2 = CHCH_2$, ди-соль, 147—153; аллилэтил, ди-соль, 141—144; $C_6H_5CH_2$, ди-соль, 161—162; *н*-C_4H_9, ди-соль, 132—135; бутилэтил, моно-соль, 137—138; $(C_2H_5)_2$, моно-соль, 148—149; $(CH_3)_2$, моно-соль, 159—160; *изо*-C_5H_{11}, ди-соль, 136—137; *изо*-C_4H_9, ди-соль, 136—137; *изо*-C_3H_7, ди-соль, 133—134; *изо*-C_3H_7, моно-соль, 147—148; CH_3, моно-соль, 145—146; $CH_3C_6H_4$, моно-соль, 137—138; 3-$NO_2C_6H_4CH=$, ди-соль, 146—147; C_6H_5, ди-соль, 144—145. Получены I, X = $C_6H_5OCH_2COO^-$ (указаны заместители в бензольном ядре и т. пл. I в °C): —, 180—181; 2-Cl, 167—168; 4-Cl, 198—199; 2,4-Br_2, 173—175; 2,4-Cl_2, 177—178; 2,4-Cl_2-5-NO_2, 166—167; 2-CH_3, 162—163; 3-CH_3, 166—168; 2-CH_3-4-Cl, 164—165; 3-CH_3-4-Cl, 168—169; 2-NO_2, 155—156; 2,4,6-Cl_3, 198—199. Получены I, X = 1-$HOOCC_6H_3$-2 (COO^-) или 1,2-(COO^-)-C_6H_3 (указаны заместители в бензольном ядре и т. пл. I в °C): 4-J, моно-соль, 191; моно-*н*-бутиловый эфир, 137—138; моноциклогексиловый эфир, 159—160; монометиловый эфир, 133—134; 3-NO_2, ди-соль, 177—178; 4-NO_2, ди-соль, 176—177; 4-NO_2, моно-соль, 183—185. Получены I, X=$CH_3CH_2COO^-$: 3-C_6H_5CO, 147—148; 2-Cl, 168—169; 3-Cl, 148—149; 3-(4-ClC_6H_4CO), 159—160; 3-циклогексил, 175—177; 2,3-Cl_2, 138—139; 2-C_2H_5OCSS, 134—135; 2-CH_3O-CSS, 142—143; 2-C_6H_5O, 154—156; 3-C_6H_5, 151—152; 2-C_6H_5-3-C_6H_5CO, 158—159; 3,3,3-$(C_6H_5)_3$, 157. Получены I, X=$(CH_2)_2COOH(COO^-)$ или $(CH_2)_2(COO^-)_2$: 2C_6H_5, ди-соль, 164—165; ди-соль, 138—139; 2-CH_3, ди-соль, 127—129; α-(α-метил-бензилиден)-моноэтиловый эфир, 159—160; монобензиловый эфир, 134—135; монометиловый эфир, 135—136. Получены I (указаны X и т. пл. I в °C): $(C_6H_5CH_2)_2CHCOO^-$, 138—139; $(C_6H_5)_3CCOO^-$, 176—177; $(C_6H_5)_2C(OH)COO^-$, 140; $CH_3(CH_2)_8COO^-$, 148—149; $(CH_2)_3(COO^-)_2$, ди-соль, 152—153; $C_6H_5CONH(CH_2)_5$-COO^-, 151—152; $CH_3(CH_2)_3C(CN)(C_4H_9)COO^-$, 150—151; $C_6H_5CONHCH_2COO^-$, 158—159; $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)COO$, 129—130; $CH_3CO(CH_2)_2COO^-$, 133—134; HOOCCl = =$CHCOO^-$, моно-соль, 186—187; 4-$CH_3C_{64}CHH(OH)$-COO^-, 164—165; $CH_3(CH_2)_5CH = CHCOO^-$, 169—170; $H_2C = CHCH = C(4\text{-}NO_2C_6H_4)COO^-$, 136—137; 3-$CH_3$-$OC_6H_4CH_2COO^-$. 160—161; 4-$NO_2C_6H_4CH_2COO^-$, 166—168; $(CH_3)_3CCOO^-$, 153—154; $C_6H_5C \equiv CCOO^-$, 184—186; CH_3COCOO^-, 157—158; $CH_3HC = CHCH =$ $= CHCOO^-$, 183—184; $(CH_2)_6(COO^-)_2$, ди-соль, 150—151; 2-$HOOCCH_2C_6H_4COO^-$, ди-соль, 155—156; $CH_3(CH_2)_2 \cdot$ $\cdot CHClCOO^-$, 162—163; CH_3OCSS, 81—83; C_3H_7OCSS, 106—107; $CH_2 = CH(CH_2)_7CH_2COO^-$, 145—146. Получены I, X — остаток к-т: N-фенилантраниловой, 152—153; 2-азобензолацетоуксусной, 175—176; ацетилендикарбоновой, ди-соль, 160; азобензол-2,3,2′,3′-тетракарбоновой, 194; 2,5-диокси-*n*-бензолдиуксусной, ди-соль, 199—200; *d*-камфарной, ди-соль, 137—138; кумарин-3-карбоновой, 167; О-метилкумаровой, 147—148; О-метилкумариновой, 146—147; циклогексанкарбоновой, 165—166; 2,2-дифеновой, моно-соль, 174—176; N-ацетилглицина, 166—167; N-карбобензилоксиглицина, 139—140; α-бензил-α-циангидрокоричной к-ты, 112—113; 1-нафтойной, 147—148; 2-окси-1-нафтойной, 203—204; никотиновой, 156—157; α-пиколиновой, 185—186; пикриновой, 186—187; пимелиновой, ди-соль, 162—163; пиперониловой, 172—173; *цис*-Δ^4-тетрагидрофталевой, моно-соль, 158—159; тиглиновой, 163—164; ванилиновой, 166. Аналогично получены I с сульфокислотами: 4-$(CH_3)_2NHC_6H_4NH =$ $=NHC_6H_4SO_3H$-4′, 213—214; $C_6H_5NH=NHC_6H_3(SO_3H)_2$-3,4′, моно-соль, 202—203; 4-$HOC_6H_4NH = NHC_6H_4SO_3H$-4, 228—229; 4-$CH_3CONHC_6H_4SO_2H$, 193—194; 4-$CH_3CON$-$HC_6H_4SO_3H$, 248—249; 2-HO-5-$HSO_3 — C_6H_3COOH$, ди-соль, 160—161; 3-$HSO_3C_6H_4COOH$, ди-соль, 130—133; $C_2H_5OSO_3H$, 112—113; 2-нафтол-1-сульфоновой к-той, 131—132; 2-NH_2-4-$HSO_3C_6H_3OH$, 80—81; хинолинсульфоновой-8 к-той, > 250; 2-Cl-5-NH_2-4-$SO_3HC_6H_2CH_3$, 210—215; 4-NO_2-2-$HSO_3C_6H_3CH_3$, 173—174°. Л. К.

43100. Реакция раствора бромид-бромата калия с некоторыми сернистыми соединениями. Ш и п л и (Reaction of potassium bromide-bromate solution with some sulphur compounds. S h i p l e y F. W.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3562—3563 (англ.)

Завышенные результаты при определении непредельности α,β-непредельных сульфидов, сульфоксидов и близких им в-в титрованием кислым р-ром бромид-бромата калия (I) объясняются присоединением Br к атому S, а иногда расщеплением C — S-связи. Атом S любых сульфидов присоединяет 2 Br с последующим гидролизом до сульфоксида, из кетосульфидов таким образом образуются кетосульфоксиды. Непредельные сульфиды RSR′, в которых атом S связан с третичным или вторичным аллильным атомом C, расщепляются, присоединяя 4 атома Br и образуя сульфокислоты; при этом возможен разрыв лишь одной связи C — S. Сульфиды RSR′, где R′=алкил или арил, а R=алкенил, поглощают 8 атомов Br по схеме: $R(OH)_2Br \xleftarrow{3Br \cdot 2H_2O} R \vdots S - R' \xrightarrow{3Br \cdot 2H_2O} R'SO_2H \xrightarrow{2Br \cdot H_2O} RSO_3H$. Смесь 0,005—0,01 моля в-ва, 40 *мл* лед. CH_3COOH, 6 *мл* воды, 3 *мл* HCl (к-ты) при 20° титруют 0,1 н. р-ром I до постоянного слабожелтого цвета. Смесь 0,22 *г* циклогексен-2-фенилсульфида, 75 *мл* лед. CH_3COOH, 12 *мл* воды, 6 *мл* конц. HCl (к-ты) и 0,1 н. р-р I, эквивалентный 8 Br, выпаривают досуха при 20—25°, остаток кипятят с 4 *мл* 0,5 н. HCl (к-ты) и 0,2 *г* хлористого S-бензилтиурония, выделяют бензосульфонат 3-бензилтиурония, т. пл. 148°. Аналогично окисляют циклогексен-2-этилсульфид, окисленный р-р нейтрализуют NaOH, выпаривают досуха, из остатка экстрагируют $CHCl_3$ бромдиоксициклогексан, т. кип. 100°/10^{-2} *мм* (т-ра бани). В. Л.

43101. Вещества, блокирующие симпатические ганглии. II. *Бис*-четвертичные соли, производные 1,5-диамино-3-тиапентана. Б о р о в и ч к а М., П р о т и в а М., Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 2, 273—277 (рез. англ.)

См. РЖХим, 1955, 37202.

43102. Тиаалкан-*бис*-аммониевые соединения с разветвленными цепями, оказывающие блокирующее действие на ганглии. А н д р ю с, Б е р г е л ь, М о р р и с о н (Branched-chain thia-alkanebis (quaternary ammonium) salts as ganglion-blocking agents. A n d r e w s K. J. M., B e r g e l F., M o r r i s o n A. L.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3483—3485 (англ.)

Для исследования фармакологич. действия синтезированы тиа- и дитиаалкан-*бис*-четвертичные соли аммония с метильной группой в α- и β-положении к

одному из атомов азота. 1,5-*бис*-диметиламино-2-метил-3-тиапентан (I) получен взаимодействием 2-меркаптоэтилдиметиламина (6,9 *г* в 8 *мл* сп.), обработанного C_2H_5ONa (1,5 *г* Na в 50 *мл* сп.), в атмосфере N_2 с 2-хлорпропилдиметиламином (II) (8 *г* в 25 *мл* сп.); смесь кипятят 1 час, выдерживают при $\sim 20°$ 15 час., отфильтровывают NaCl и упаривают в вакууме, выход I 84%, т. кип. 63°/0,2 *мм*, $n^{18}D$ 1,4783. К охлажд. во льду р-ру I (1,9 *г* в 10 *мл* бзл.) прибавляют CH_3J (2,9 *г* в 5 *мл* бзл.), оставляют стоять 24 часа и выделяют эфиром дииодметилат I, выход 81%, т. пл. 254° (разл.; из сп.); дииодэтилат I получают из I с C_2H_5J, т. пл. 248—249° (разл.; из сп. + CH_3OH). Аналогичным путем получен 1,6-*бис*-диметиламино-2-метил-3-тиагексан (III), выход 56%, т. кип. 67—69°/0,4 *мм*; $n^{21}D$ 1,4755; дииодметилат III, выход 97%, т. пл. 199—200° (из сп. + CH_3OH); дииодэтилат III, выход 51%, т. пл. 200—201° (из сп.). Для синтеза 1,5-*бис*-диметиламино-2,4-диметил-3-тиапентана (IV) нагревают до 120° $Na_2S \cdot 9H_2O$ (30 *г*), р-р насыщают H_2S и в атмосфере H_2S прибавляют II (13,1 *г*), кипятят 1 час и по охлаждении извлекают эфиром; из вытяжки перегонкой выделяют 2-меркаптопропилдиметиламин (V), выход 3,65 *г*, т. кип. 50°/22 *мм*, и IV, выход 3,5 *г*, т. кип. 72—74°/0,6 *мм*, $n^{22}D$ 1,4786; дииодметилат IV, т. пл. 230° (разл.; из сп. + CH_3OH). 2,5-диметил-3,4-дитиагексан-1,6-*бис*-триметиламмонийиодид (VI) получен окислением V (3,6 *г*) иодом (4,2 *г*) в водн. р-ре KJ (12 *г* в 60 *мл*); щел. р-р извлекают эфиром, сушат Na_2SO_4; после отгонки р-рителя получают 3,1 *г* масла, из которого с CH_3J (4,1 *г*) в сухом эфире получают VI, выход 2,45 *г*, т. пл. 223° (разл.; из сп. + CH_3OH). При попытке получить 3-тиагексан-1,5-*бис*-3-тиагексан-1,5-*бис*-триметиламмонийиодид (VII) из 1-хлор-2-диметиламинопропана (VIII) и 2-меркаптоэтилдиметиламина с последующей обработкой CH_3J вместо VII выделен I. Применение Na_2S вместо меркаптида дало такие же результаты. Аналогичная перегруппировка наблюдалась при взаимодействии VIII с Na_2S: вместо 1,5-диметил-3-тиапентан-1,5-*бис*-триметиламмонийиодида был выделен IV. Для получения 1,5-*бис*-диметиламино-3-тиапентана (IX) был синтезирован 5-хлор-1-диметиламино-3-тиапентан (X) действием $SOCl_2$ (9,5 *мл*) на 1-диметиламино-5-окси-3-тиагексан (20 *г*) в среде сухого $CHCl_3$ при —30°, выход хлоргидрата X 71%, т. пл. 95,5° (выделен эф. из р-ра в сп. + этилацетата); основание X, т. кип. 50—51°/0,18 *мм*, $n^{22}D$ 1,4875. Перемешиванием в течение 16 час. смеси X (8 *г*), 5 н. р-ра NaOH (9 *мл*) и 28%-ного водн. р-ра $NH(CH_3)_2$ (9 *мл*) получен IX в виде масла, выход 43%, т. кип. 40—42°/0,1 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,4735; пикрат IX, т. пл. 125° (из сп.); дииодметилат, выход 47%, т. пл. 238—240° (разл.; из CH_3OH); дииодэтилат, выход 47%, т. пл. 203—204° (из сп.). Фармакологич. исследование полученных соединений (действие на кровяное давление, блокирующее действие на ганглии — на кошках) показало, что введение CH_3-группы в β-положение повышает активность; так, дииодметилат I в 2 раза активнее гексаметония. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 25593. Т. Г.

43103. Исследование в области производных двухосновных карбоновых кислот. Сообщение XII. Диалкиламиноалкиламиды некоторых тиодикарбоновых кислот. Миджоян А. Л., Агбалян С. Г., Докл. АН АрмССР, 1955, **21**, № 5, 215—222 (рез. арм.)

В поисках курареподобных препаратов синтезированы диалкиламиноалкиламиды тиокарбоновых к-т общей ф-лы $S[(CH_2)_n\ CONH(CH_2)_m\ N(R)_2]_2$ (I) и $S[CH(R')_2CONH(CH_2)_m\ N(R)_2]_2$ (II). Получены I (приведены *n*, *m*, R, выход в %, т. кип. в °С, т. пл. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}, т. пл. в °С оксалата и цитрата): 1, 2, CH_3, 41,2, 179—181/5, 53—54, —, —, 121, —; 1, 2, C_2H_5, 50,6, 183—184/5, —, 1,4726, 1,0506, 120, —; 1, 3, CH_3, 60,5, 192—195/5, —, —, —, 101, —; 1, 3, C_2H_5, 64,8, 198—200/5, —, 1,4723, 1,0375, —, 95 (разл.); 2, 2, CH_3, 63,5, —, 71, —, —, 118, —; 2, 2, C_2H_5, 65,6, 204—206/5, —, 1,4952, 1,0305, —, 98 (разл.; 2, 3, CH_3, 64,8, 209—212/5, 51—52, —, —, —, 111 (разл.); 2, 3, C_2H_5, 61,7, 176/5, —, 1,4880, 1,0080, —, 81 (разл.). Получены II (приведены *m*, R, R′, выход в %, т. кип. в °С, т. пл. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. в °С оксалата и цитрата): 2, C_2H_5, CH_3, 55,1, 178—180/5, 60—62, —, —, —, 104 (разл.); 2 C_2H_5, C_2H_5, 55,8, 187—192/5, 64—66, 1,4828, 1,0232, —, 109 (разл.); 3, C_2H_5, CH_3, 58,3, 195—199/5, —, 1,4791, 1,0407, 169, —; 3, C_2H_5, C_2H_5, 50, 190—191/5, —, 1,4863, 1,0318, —, 93 (разл.); 2, $(CH_3)_2CH$, CH_3, 61,4, 194—196/5, 56—57, —, —, —, 113 (разл.); 2, $(CH_3)_2CH$, C_2H_5, 70,9, 198—200/5, —, 1,4670, 0,9933, 129, —; 3, $(CH_3)_2$ CH, CH_3, 67,2, 207—210/5, 59—61, —, —, —, 117 (разл.); 3, $(CH_3)_2$ CH, C_2H_5, 70, 209—211/5, —, 1,4667, 0,9931, —, 116 (разл.). Получены также иодметилаты и иодэтилаты I и II. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 39499. Е. Ц.

43104. Исследования в области алкилирования ядра ароматических соединений. Цукерваник И. П., Тр. Среднеаз. ун-та, 1955, вып. 71, 115

Обобщены исследования автора и сотрудников и дан литературный обзор по алкилированию ароматич. соединений (ААР) спиртами и посредством двухфункциональных соединений; рассмотрены аномальные р-ции, протекающие при ААР. Обсуждены механизмы р-ций ААР. Библ. 268 назв. В. З.

43105. Об алкилировании бензола диацетатом 1,1′-этиниленбисциклопентанола в присутствии безводного $AlCl_3$. Лагидзе Р. М., Двалишвили А. И. (უწყლო ქლორიანი ალუმინის თანაობით 1,1′-ეთინილენბისციკლოპენტანოლის დიაცეტატით ბენზოლის ალკილირების შესახებ. ლ ა ღ ი ძ ე რ., დ ვ ა ლ ი შ ვ ი ლ ი ა.), საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, Сообщ. АН ГрузССР, 1955, **16**, № 3, 205—212 (груз., русс.)

Распространив р-цию алкилирования C_6H_6 диацетатами ацетиленовых диолов (Докл. АН СССР, 1952, **83**, 235) на диацетат 1,1′-этиниленбисциклопентанола (I), удалось выделить кроме кристаллич. углеводорода $C_{18}H_{20}$ (II) три промежуточных продукта: 1-хлор-2-ацетокси-1,2-дициклопентилиденэтан (III), 1-ацетокси-2-фенил-1,2-дициклопентилиденэтан (IV) и в-во неустановленного строения, не содержащее хлора (V). При циклизации IV получается II, чем доказывается механизм его образования: I + $AlCl_3$ → III; III + C_6H_6 → → IV → II. К 120 *мл* C_6H_6 добавляют (16—20°) при перемешивании 25 *г* безводн. $AlCl_3$ и по каплям 25 *г* I в 40 *мл* C_6H_6. За $\sim$3,5—4 часа поднимают т-ру до 75—80°. Разлагают комплекс, получают 25,73 *г* конденсата, из которого выделяют: V, т. кип. 69—71°/1,5—2 *мм*, n_D^{20} 1,5000, d_4^{20} 1,0350, III, выход 10—12% (на конденсат), т. кип. 113—115°/1—1,5 *мм*, n_D^{20} 1,5184 (III образуется также взаимодействием I с $AlCl_3$ в деароматизированном лигр.); IV, выход 16—20%, т. кип. 137—140°/1—2 *мм*, $n^{20}{}_D$ 1,5445, d_4^{20} 1,0814, и II, т. пл. 83—83,7° (из сп.). Окислением II CrO_3 в CH_3COOH 30 мин. при 100° получают в-во с т. пл. 206—207°; более жесткое окисление приводит к глутаровой, бензойной и фталевой к-те. 3 *г* IV в 50 *мл* лигроина с 1,5 *г* $AlCl_3$ при 80—90° превращают в II. Н. Г.

43106. Об алкилировании бензола диацетатом тетраметилбутиндиола в присутствии безводного $AlCl_3$. Лагидзе Р. М., Лоладзе Н. Р., (უწყლო ქლორიანი ალუმინის თანაობით ტეტრამეთილ-

ბუტინდიოლის დიაცეტატით ბენზოლის ალკილირების შესახებ. ლალიძე რ., ლოლაძე ნ.), საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, Сообщ. АН ГрузССР, 1955, **16**, № 8, 607—614 (груз., русс.)

При алкилировании C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ диацетатом тетраметилбутиндиола (I) при молярном соотношении I : C_6H_6 : $AlCl_3$ равном 1 : 10 : 2, 7—8 час. при т-ре в конце процесса 82—85° выделены $(CH_3)_2C{=}CCl{=}{=}C(OCOCH_3){=}C(CH_3)_2$ (II), т. кип. 64—66°/2,5—3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5180, d_4^{20} 0,9735, углеводород состава $C_{14}H_{16}$ (III), т. пл. 82,6—83,3°, и $(CH_3)_2C{=}C(C_6H_5){=}C(OCOCH_3){=}{=}C(CH_3)_2$ (IV) (неочищ.), т. кип. 109°/2 *мм*, d_4^{20} 1,0061. II образуется также при взаимодействии I с $AlCl_3$, при этом наряду с замещением ацетоксигруппы на Cl имеет место ацетилендиеновая перегруппировка. Механизм образования III представлен следующим образом: II + C_6H_6 → IV → III. Окисление III хромовым ангидридом в CH_3COOH при 100° 1—1,5 часа дает ацетон и в-во $C_{11}H_{10}O$, т. пл. 173—174° (из сп.). Дальнейшее окисление этого в-ва 3,5—4 часа приводит к ацетону и в-ву с т. пл. 203—204°. При жестком окислении III идентифицирована только *о*-фталевая к-та. Н. Г.

43107. **Синтез 2-фенилбутана и 2-фенил-2,3,3-триметилбутана с помощью литийорганических соединений. Малиновский М. С., Яворовский А. А.,** Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 6, 723—725

Р-цией α-бромизопропилбензола (I) с $(CH_3)_3CLi$ или $(C_2H_5)_3CLi$ получены соответственно 2-фенил-2,3,3-триметилбутан (II) и 2-фенил-2-метил-3,3-диэтилпентан (III); аналогично из α-бромэтилбензола (IV) и C_2H_5Li синтезирован 2-фенилбутан (V). При р-ции I или IV с соответствующими Mg-органич. соединениями II, III и V или не получаются, или получаются с плохими выходами. К р-ру $(CH_3)_3CLi$ (из 2,8 *г* Li, 0,2 моля $(CH_3)_3CCl$ и 250 *мл* петр. эф.) приливают р-р 16,6 *г* I в 20 *мл* петр. эфира и перегонкой выделяют II, выход 26,3%, т. кип. 223—225°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,500, d_4^{20} 0,8860; 2,2,3,3-тетраметилбутан, выход 36,8%, т. кип. 102—105°/745 *мм*, и дифенилгексан, выход 26,3%, т. кип. 149—153°/5 *мм*. Аналогично получают III, т. кип. 99—101°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,523, d_4^{20} 0,8956, и из 20,3 *г* IV и C_2H_5Li (2,8 *г* Li, 0,2 моля C_2H_5Br и 300 *мл* эф.)—V, выход 55%, т. кип. 172°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,489, d_4^{20} 0,8600. Д. В.

43108. **1,3,5-три-*трет*-бутилбензол и его производные. Бартлетт, Роха, Стайлс** (1, 3, 5-tri-*t*-butylbenzene and some derivatives. Bartlett Paul D., Roha Max, Stiles Martin R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 9, 2349—2353 (англ.)

Синтезирован 1,3,5-три-*трет*-бутилбензол (I), его производные и изучено влияние третичных бутильных групп на основные свойства анилина. Основные свойства в ряду: анилин, *n*-*трет*-бутил-, *о*-*трет*-бутил-, 2,5-ди-трет-бутил- и 2,4,6-три-*трет*-бутиланилин падают от pK (для иона анилиния) 4,14 до 2. I синтезируют из 5 молей *n*-ди-*трет*-бутилбензола (II), 6 молей *трет*-C_4H_9Cl в присутствии 6,5 моля $AlCl_3$ в CS_2 или $ClCH_2CH_2Cl$ при < 5°. Выделены *м*-ди-*трет*-бутилбензол (III), выход 161 *г*, т. кип. 105—107°/13 *мм*; I, выход 160 *г*, т. кип. 121—122°/12 *мм*, т. пл. 72,5—73,0° (из сп.). ИК-спектр I идентичен со спектром I, полученного диспропорционированием *трет*-бутилбензола HF и BF_3 (РЖХим, 1955, 23578). Строение I доказано получением его из 55 *г* пинаколина и 14 *г* Na (12 час., до 200°, в атмосфере N_2). Из продуктов р-ции выделены: I, выход 8 *г*, т. кип. 121—124°/13 *мм*, т. пл. 73° (из сп.), 1,3-ди-*трет*-бутилбутадиен-1,3, выход 7,9 *г*, т. кип. 59—61°/15 *мм*, аддукт с малеиновым ангидридом, т. пл. 128°, и 2,2,5,6,6-пентаметилгептанон-3, выход 6,6 *г*, т. кип. 87—89°/15 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 115°; кетон превращают во вторичный спирт, бензоат которого, т. пл. 48°, идентичен полученному восстановлением известного 2,2,5,6,6-пентаметилгептен-4-она-3 и последующим бензоилированием вторичного спирта. Действием 1,6 *г* 96%-ной HNO_3 на 5,8 *г* I в 4 *мл* лед. CH_3COOH и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают 2,4,6-три-*трет*-бутилнитробензол (IV), выход 55%, т. пл. 204—205° (из петр. эф.). Нагреванием 10 *г* IV с 280 *г* 4%-ной Na/Hg в 200 *мл* абс. CH_3OH 5 час. синтезируют 2,4,6-три-*трет*-бутиланил (V), выход 64%, т. пл. 144,5—145,5° (из CH_3OH), который диазометодом превращают в три-*трет*-бутилфенол (VI) (очистка хроматографированием на Al_2O_3), выход 0,201 *г*, т. пл. 129—130°. Нагреванием 0,1 моля I с 0,5 *г* $AlCl_3$ в 150 *мл* C_6H_6 (30 мин.) получают 9,65 *г* *трет*-бутилбензола, т. кип. 73°/40 *мм*, 7,6 *г* ди-*трет*-бутилбензолов и 3,8 *г* I, т. кип. 135°/28 *мм*. Действием 0,42 моля Br_2 на 0,2 моля I в 100 *мл* CCl_4, в присутствии 12 *г* Fe-опилок получен бром-ди-*трет*-бутилбензол (VII), выход 71%, т. кип. 152—156°/26 *мм*, т. пл. 63—64° (из петр. эф.). Дебромированием 1,6 *г* VII в 25 *мл* эфира *н*-бутиллитием и последующим гидролизом 10%-ной HCl получают III, выход 32%, т. кип. 114°/30 *мм*, $n^{25}D$ 1,4847. Бромированием III вновь превращают в VII. Из 74 *г* III действием 31 *г* 96%-ной HNO_3 в 78 *мл* лед. CH_3COOH и 58 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при ⩽45° получают 90 *г* нитропродукта, который восстанавливают в 500 *мл* спирта H_2 в присутствии PtO_2 (4 *ат*, 8 час.) до 2,4-ди-*трет*-бутиланилина, выход 32 *г*, т. кип. 152—154°/32 *мм*, $n^{25}D$ 1,5111; ацетильное производное, т. пл. 83—84° (из водн. сп.). Сходным образом из 74 *г* II синтезируют 2,5-ди-*трет*-бутилнитробензол, выход 55 *г*, т. пл. 75—78° (из сп.), и затем 2,5-ди-*трет*-бутиланилин, т. пл. 104—105° (из сп.). *о*- и *n*-*трет*-бутилнитробензолы получают по описанному методу (Graig D., J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 195), т. кип. 140—141°/21 *мм* и 150°/21 *мм* соответственно. Из них гидрированием в присутствии Pt (из PtO_2) в спирте синтезируют *о*-*трет*-бутиланилин, выход 10,5 *г*, т. кип. 121—122°/21 *мм*, и *n*-*трет*-бутиланилин, выход 57 *г*, т. кип. 125—126°/21 *мм*. Дезаминированием 0,0019 моля V через диазосоединение посредством 50%-ной H_3PO_2 (очистка хроматографированием) получают I, выход 0,026 *г*, т. пл. 68—69°. А. С.

43109. **Макроциклы. VI. Получение трех новых парациклофанов. Эйбелл, Крам** (Macro rings. VI. The preparation of three new paracyclophanes. Abell Jared, Cram Donald J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 17, 4406—4412 (англ.)

Синтезированы три парациклофана: *n*, *n'*-октаметилендифенилметан (I), *n*,*n'*-гексаметилен-1,4-дифенилбутан (II) и *n*, *n'*-гексаметилен-1,6-дифенилгексан (III). Предприняты попытки синтеза *n n'*-гексаметилендифенилметана (IV). Исходными в-вами для получения IV, II и III служили: дифенилметан (V), 1,4-дифенилбутан (VI) и 1,6-дифенилгексан (VII) соответственно. При действии на V, VI и VII $(CH_3CH_2CO)_2O$ и $AlCl_3$ получены соответственно ди-(4-пропионилфенил)-метан (VIII), 1,4-ди- (4-пропионилфенил)-бутан (IX) и 1,6-ди-(4-пропионилфенил)-гексан (X). VIII, IX и X превращены (S + морфолин) в карбоксипроизводные и последние этерифицировали соответственно в ди-[4-(β-карбометоксиэтил)-фенил]-метан (XI), 1,4-ди-[4-(β-карбометоксиэтил)-фенил]-бутан (XII) и 1,6-ди-[4-(β-карбометоксиэтил)-фенил]-гексан (XIII). Кроме того, из этилового эфира β-фенилпропионовой к-ты (XIIIa) и дихлорангидрида адипиновой к-ты получали 1,4-ди-[4-(β-карбэтоксиэтил)-бензоил]-бутан (XIV). Вос-

становлением **XIV** по Кижнеру — Вольфу получен 1,6-ди-[4-(β-карбэтоксиэтил)-фенил]-гексан (**XV**). Для синтеза **III** удобнее использовать **XV**, а не **XIII**. Синтез **I** был осуществлен, исходя из ди-[4-(β-карбометоксипропил)-фенил]-метана (**XVI**), который получен из **V**, $CH_3OOC(CH_2)_2COCl$ и $AlCl_3$ с последующим восстановлением по Клемменсену промежуточно образующегося диметилового эфира ди-(4-сукцинилфенил)-метана (**XVII**). Циклизацией **XII**, **XIII** (или **XV**) и **XVI** Na в ксилоле получены соответственно: 3-кето-4-окси-*n,n'*-гексаметилен-1,4-дифенилбутан (**XVIII**), 3-кето-4-окси-*n,n'*-гексаметилен-1,6-дифенилгексан (**XIX**) и 4-кето-3-окси-*n,n'*-октаметилендифенилметан (**XX**). При попытке циклизовать в этих условиях **XI** и смесь диастереоизомерных ди-[4-(β-карбометоксиэтил)-циклогексил]-метанов (**XXI**), полученных восстановлением (H_2, PtO_2) **XI**, получены полимеры. Из маточного р-ра после очистки **XVIII** выделен дикетон (**XXII**), который с *о*-фенилендиамином дает смесь хиноксалинового (**XXIII**) и дигидрохиноксалинового (**XXIV**) производных. **XVIII**, **XIX** и **XX** восстановлены (Zn, HCl и CH_3COOH) соответственно в **II**, **III** и **I**. В случае **XIX**, наряду с **III**, получается углеводород (**XXV**). Восстановление **XXV** дает его додекагидропроизводное (**XXVI**), которое при дегидрировании превращается в нафталиновое производное (**XXVII**). УФ-спектр **XXVII** сходен с УФ-спектром 1,7-диметилнафталина. Приводится предполагаемый механизм образования **XXV**. **III** получен также при восстановлении **XIX** Zn и HCl (см. Stoll M., Helv. chim. acta, 1947, **30**, 1837, в 3-кето-*n,n'*-гексаметилен-1,6-дифенилгексан (**XXVIII**) с последующим восстановлением **XXVIII** N_2H_4 и KOH. К 106 *г* $AlCl_3$ в 150 *мл* $C_6H_5NO_2$ при 60° прибавляли 44 *мл* $(CH_3CH_2CO)_2O$ и 40 *г* **VII**, через 2 часа получают **X**, очищен пропусканием бензольного р-ра через колонку с Al_2O_3, выход 63%, т. пл. 96—97° (из гексана). Смесь 38*г* **X**, 11,5 *г* S и 95 *мл* морфолина кипятили 22 часа, извлекали $CHCl_3$, остаток после отгонки $CHCl_3$ кипятили с 100 *мл* 50%-ного NaOH и 375 *мл* 70%-ного спирта 23 часа и подкисляли, получен 1,6-*бис*-[4-(β-карбоксиэтил)-фенил]-гексан (**XXIX**), выход 88%, т. пл. 198—200° (из CH_3OH). 84 *г* неочищ. **XXIX** кипятили 18 час. с 100 *мл* абс. CH_3OH, 250 *мл* CH_2Cl_2 и 5 *мл* конц. H_2SO_4, получен **XIII**, очищен хроматографированием из р-ра в C_6H_6 на Al_2O_3, выход 52%, т. пл. 126,3—127° (из гексана-бзл.). Аналогично **VIII** (из **V**, выход 79%, т. пл. 62—63°) превращают в **XI**, выход к-ты 8,2%; выход по этерификации 68%; т. пл. **XI** 47,5—48,8° (из гексана). 12,2 *г* адипиновой к-ты и 33,3 *г* $SOCl_2$ кипятили 3 часа, смесь приливали 10 мин. к 50 *г* $AlCl_3$ и 100 *мл* CS_2 и затем прибавили 28,5 *г* **XIIIa**, получен **XIV**, выход 50%, т. пл. 93,6—94,1° (из гексана-бзл.). 138 *г* **XIV**, 100 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, 120 *г* KOH и 1,5 *л* диэтиленгликоля кипятили 2 часа, остаток после отгонки р-рителя выдерживали 16 час. при 190° (выход неочищ. к-ты 85%), 55 *г* ее этерифицировали (абс. C_2H_5OH, CH_2Cl_2, конц. H_2SO_4, кипячение 16 час.), получили **XV**, выход 64%, т. пл. 92,2—92,9° (из гексана-бзл.). Аналогично получен **XIII**, выход 70%, т. пл. 124,7—125,7°. 153 *г* **XV** в 1925 *мл* ксилола приливали к 33,5 *г* Na в 1 *л* ксилола 51 час, добавили 100 *г* CH_3COOH, фильтровали, отгоняли ксилол, выход **XIX** 70%, т. пл. 143,6—144,1° (из гексана); фенилозазон, т. пл. 198,7—200,7° (из сп.+ этилацетат). 68,4 *г* **XIX** 1 *л* лед. CH_3COOH и 1 *л* конц. HCl (к-ты) прибавили к Zn/Hg (из 500 *г* Zn, 50 *г* $HgCl_2$, 1 *л* воды и 100 *мл* конц. HCl), смесь кипятили 70 час., прибавляя 5 порций по 100 *мл* конц. HCl, извлекали пентаном **III**, выход 62%, т. пл. 99,6—100,6° (из CH_3OH), и **XXV**, выход 5%, т. пл. 95,7—96,6° (из CH_3OH). Аналогично из **XVIII** получен **II**, выход 73%, т. пл. 94,5—95,4° (из CH_3OH). При восстановлении **XIX** N_2H_4 (как в случае **XIV**) выход **III** 7%. Аналогичное восстановление **XXVIII** (из 3 *г* **XIX**, 20 *г* Zn, 100 *мл* диоксана и 5 *мл* воды, выход 26%, т. пл. 115—115,3°) дало **III**, выход 58%. 300 *мг* **XXV** гидрировали над 300 *мг* Pt в 50 *мл* CH_3COOH 9 час. и получили 250 *мг* **XXVI**, т. кип. (в бане) 225—228°/1 *мм*. Нагреванием **XXVI** (0,5 *г*) с 50 *мг* 10%-ного Pd/C (280—300°, 2 часа), получили 0,3 *г* **XXVII**, т. кип. (в бане) 235—240°/1 *мм*. **VI** получен из 105 *г* 1,4-дифенил-1,3-бутадиена восстановлением над скелетным Ni при 65 *ат*, выход 89%, т. пл. 52,0—52,7° (из сп.). Из 46 *мм* $(CH_3CH_2CO)_2O$, 35,5 *г* **VI** и 100 *г* $AlCl_3$ в CS_2 получили **IX**, выход 70%, т. пл. 129,4—130° (из бзл.-гексана). **XII** получен аналогично **XIII**, выход 29%, т. пл. 72,8—73,8° (из бзл.-гексана). Циклизацией 34,5 *г* **XII** (как при получении **XIX**) синтезирован **XVIII**, выход 37%, т. пл. 97,9—98,6° (из гексана). Из маточного р-ра выделено масло, которое при нагревании (100°, 1 час) с 2,16 *г* *о*-фенилендиамина в 20 *мл* CH_3COOH и последующим хроматографировании (Al_2O_3, вымывание C_6H_6) дало 1,5 *г* **XXIII**, т. пл. 154,3—155,2° (из сп.), и 1,4 *г* **XXIV**, т. пл. 168—177° (разл.; из сп.). К 16,8 *г* **V**, 30 *г* $CH_3OOC(CH_2)_2COCl$ в 200 *мл* $Cl_2CHCHCl_2$ (0°) прибавили 60 *г* $AlCl_3$ (6 порций), через 30 мин. при 0° и 1,5 часа при 27°. Получили **XVII**, выход 70%, т. пл. 92,8—93,8° (из бзл.-гексана). 72 *г* **XVII** восстанавливали N_2H_4 (см. получение **XV**), выход **XVI** 85%, т. кип. (в бане) 275—276°/1 *мм*, т. пл. 13,8—15,1°, $n^{25}D$ 1,5345. Из 47 *г* **XVI** аналогично **XIX** получили **XX**, выход 17%, т. пл. 121,3—122,6° (из водн. CH_3OH). Восстановлением 1,9 *г* **XX** (см. синтез **III**) получен **I**, выход 67%, т. пл. 120,3—121,5° (из CH_3OH). 11,3 *г* **XI** в 50 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют с 0,5 *г* PtO_2 8 час., получают **XXI**, выход 93%, т. кип. (в бане) 235—237°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4812. Приведены кривые УФ-спектров **XXIII**, **XXIV**, **XXVII** и 1,7-диметилнафталина. Сообщение V см. РЖХим, 1955, 48866. В. А.

43110. Органическая химия. Разделение *цис-* и *транс*-изомерных кумуленов. Накагава (有機化學. クムレンのシス, トランス異性體の分離. 1954 年の化學. VII.中川正澄), 化學, Кагаку, Chemistry(Kyoto), 1955, **10**, № 10, 13—15 (япон.)

Мировая химия в 1954 г. Обзор. Библ. 9 назв. И. Ц.

43111. Получение бензилацетата. Джоши, Мерчант (Preparation of benzyl acetate. Joshi D. V., Merchant J. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (**B—C**) **14**, № 9, B482—B483 (англ.)

Предложен экономичный способ получения бензилацетата (**I**) (Gomberg, Buchler, J. Amer. Chem. Soc., 1920, **42**, 2059). 256 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ (**II**), 640 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ (**III**) и 1280 *мл* воды нагревают 8 час. (115° в бане) при перемешивании, масло отделяют от водн. слоя, получают $C_6H_5CH_2$—OH, выход 3%, и **I**, выход 68%, т. кип. 208—215°. Водн. р-р используют дальше (до 5 раз), причем при каждой следующей операции добавляют по 256 *г* **II** и 280 *г* **III**, получая **I** с общим выходом 67—69%. Е. Ф.

43112. Синтез пренитола. Бухта, Лёв (Synthese des Prehnitols. Buchta Emil, Loew Günther), Liebigs Ann. Chem., 1955, **597**, № 2, 123—125 (нем.)

Предложен синтез пренитола (**I**) по схеме: 3,6-диметилфталевый ангидрид (**II**)→ 4,7-диметилфталид (**III**)→ → 3,6-диметил-1,2-диоксиметилбензол (**IV**)→3,6-диметил-1,2-дибромметилбензол (**V**) → **I**. К 4,4 *г* $LiAlH_4$ в 450 *мл* эфира постепенно добавляют (аппарат Сокслета)

18 г II, получают III, выход 88%, т. пл. 88° (из петр. эф.). К 14,5 г неочищ. III в 500 мл эфира постепенно добавляют суспензию 7 г $LiAlH_4$ в 100 мл эфира, нагревают 3 часа, получают IV, выход 88%, т. кип. 153—155°/ /0,15 мм, т. пл. 70° (из петр. эф.). К 24,8 г IV в 400 мл C_6H_6 приливают 27 г PBr_3 в 100 мл C_6H_6, перемешивают еще 1 час при $\sim$20° и 1 час при 40°, выливают в ледяную воду, экстрагируют смесью C_6H_6 и эфира, выход V 94%, т. пл. 100° (из сп.). 20 г V в 300 мл тетрагидрофурана (VI) постепенно прибавляют к 10 г $LiAlH_4$ в 200 мл VI, кипятят 24 часа, получают I, выход 78%, т. кип. 78,5—80,5°/10 мм; пикрат, т. пл. 91—93° (из сп.). Е. Ф.

43113. Изучение пространственно затрудненных фенолов. I. Нестойкость 1-трифенилметил-β-нафтола к кислотам. Шёнберг, Мустафа, Шалаби (Studies on sterically hindered phenols. I. Instability of l-triphenylmethyl-β-naphtol toward acids. Schönberg Alexander, Mustafa Ahmed, Shalaby Fathy Abdel Maugoud), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5756—5757 (англ.)

Гидролиз 1-трифенилметил-β-нафтола (I) HCl (к-той), приводит к β-нафтолу (II) и трифенилметилкарбинолу (III). I нерастворим в водн. р-рах едких щелочей, не дает окрашивания с $FeCl_3$, показывает р-цию Платковской (Ж. прикл. химии, 1937, **10**, 202), ацилируется *п*-нитробензоилхлоридом. К р-ру C_6H_5MgBr (из 0,9 г Mg и 8 г бромбензола) добавлена суспензия 1 г *о*-нафтофуксона в 30 мл C_6H_6. Смесь нагрета 3 часа, после обычной обработки экстрагирован эфиром I, т. пл. 155° (из лигр.). В нагретую смесь 1 г I и 25 мл конц. HCl пропущен ток HCl (газа), смесь нагрета 16 час., из масла выделено 0,2 г II, остаток растворен в эфире, промыт 10%-ным NaOH, затем водой, получено 0,4 г III, т. пл. 160° (из CCl_4). С. И.

43114. Эстрогенная активность некоторых пара-замещенных фенолов. Лосон (Estrogenic activity of certain para-substituted phenols. Lawson W.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4696—4697 (англ.)

С целью испытания на эстрогенную активность (ЭА) получены фенолы общей ф-лы *п*-$HOC_6H_4CRR'R''$ (I); с удлинением цепи от R, R', R''= CH_3 до R, R', R''= $=C_3H_7$ ЭА растет, а затем понижается. При введении второй фенильной группы ($R = C_6H_5$) увеличение ЭА с удлинением алифатич. цепи еще более заметно. Пара-замещ. фенолы синтезированы конденсацией фенола с соответствующим третичным спиртом при $\sim$20° в присутствии $AlCl_3$ и очищены через кристаллич. бензоаты (Б), *п*-нитробензоаты (НБ) или 3,5-динитробензоаты (ДНБ). Получены впервые следующие I (приведены R, R',R'', т. кип. в °С/мм и (или) т. пл. в °С (из петр. эф.), т. пл. в °С бензоатов (из сп.)): $R = R' = C_2H_5$, *н*-C_4H_9, 171—173/13, НБ, т. пл. 61—62° (из сп.); $R = R' = R''=$ *н*-C_3H_7, 175—180/15, ДНБ, 67; $R = R' = CH_3$, R''= циклогексил, 104—105, Б, 98—99; $R = R' = C_2H_5$, $R'' = C_6H_5$, 138—140/ /0,2, 51—52, Б, 92—93; $R=R'=$ *н*-C_3H_7, $R'' = C_6H_5$, 58—59, Б, 69—70; R = R'= *изо*-C_3H_7, $R'' = C_6H_5$, 64—65, Б, 114—115; $R = C_2H_5$, $R' = R'' = C_6H_5$, 114—115 (из водн. сп.), Б, 104—105. В. Б.

43115. К вопросу об эстрогенной активности димеров анола. II. Синтез изомерных 3,5-ди-(*п*-оксифенил)-4-метилпентенов. Мадаева О. С., Гончарова Н. М., Максимов В. И., Ж. общ. химии, 1953, **23**, № 3, 472—478

Описан синтез 3,5-ди-(*п*-метоксифенил)-4-метилпентанола-4 (I) по схеме: *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2COONa$ (II) + + $(CH_3)_2CHMgCl$ (III) → *п*-$CH_3OC_6H_4CH(MgCl)COONa$ (IV); *п*-$CH_3OC_6H_4CH(C_2H_5)COCl$ (V) + IV → *п*-CH_3O-$C_6H_4CH(COOH)COCH(C_2H_5)C_6H_4OCH_3$-*п* → *п*-$CH_3OC_6H_4$-$CH(C_2H_5)COCH_2C_6H_4OCH_3$-*п* (VI) → I. По другому варианту загрязненный I получен с плохим выходом действием *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2MgBr$ на *п*-$CH_3OC_6H_4CH\cdot$ $\cdot(C_2H_5)COCH_3$ (VII). При дегидратации I образуется главным образом изоанетол *п*-$CH_3OC_6H_4CH(C_2H_5)C(CH_3)=$ $= CHC_6H_4OCH_3$-*п* (VIII), так как из продуктов окисления выделены анисовая к-та и из нейтр. фракции получен семикарбазон VII. При деметилировании продуктов дегидратации I получен *п*-$HOC_6H_4CH(C_2H_5)C(CH_3)=$ $= CHC_6H_4OH$-*п* (IX), *п*-нитробензоат которого идентичен аналогичному эфиру изоанола. Фильтрат после отделения IX, из которого не удалось выделить индивидуальных в-в, обладает сильной эстрогенной активностью (0,125—0,5 γ). К эфирному р-ру III (из 1,73 г $(CH_3)_2CHCl$) прибавляют взвесь 20 г II в C_6H_6, смесь нагревают при 55—60°, добавляют еще 8,76 г $(CH_3)_2CHCl$, нагревают до прекращения выделения пропана; прибавляют 22,47 г V, нагревают 3 часа, после обычной обработки и декарбоксилирования выделяют VI, выход 47,8%, т. кип. 187—200°/2 мм, т. пл. 51—52° (из сп.). К эфирному р-ру CH_3MgBr (из 1,17 г Mg) прибавляют 5 г VI, нагревают 2 часа, после обычной обработки получают I, выход 98%. К эфирному р-ру CH_3MgBr (из 4,8 г Mg) прибавляют 29,9 г $CdBr_2$ и затем 21,2 г *п*-$CH_3OC_6H_4CH(C_2H_5)COCl$, нагревают 1 час и выделяют VII, выход 82,4%, т. кип. 87—88°/0,4 мм; семикарбазон, т. пл. 187—188° (из сп.). Нагревают 5,1 г I и 4,7 г CH_3COCl до прекращения выделения HCl, после обычной обработки выделяют VIII, выход 71,5%, т. кип. 186—187°/0,6 мм. Нагревают 3,4 г продуктов дегидратации I, 7,6 г KOH и 19 г CH_3OH (24 часа, 225—230°), отгоняют CH_3OH, масло извлекают эфиром, получено 1,95 г неочищ. IX (возможна примесь изомеров), выход 1 г, т. кип. 190—193°/0,2 мм, из C_6H_6 выделилось немного чистого IX, т. пл. 98—99°. Предыдущее сообщение см. Ж. общ. химии, 1950, **20**, 2195. Я. К.

43116. Альдегиды из карбоновых кислот. Сообщение VI. Синтез ароматических альдегидов из углеводородов через N-метиланилиды карбоновых кислот. Вейганд, Митгау (Aromatische Aldehyde aus Kohlenwasserstoffen über die Carbonsäure-N-methylanilide. Aldehyde aus Carbonsäuren, VI. Mitteilung. Weygand Friedrich, Mitgau Rötger), Chem. Ber., 1955, **88**, № 2, 301—308 (нем.)

Ароматич. углеводороды и простые эфиры фенолов при взаимодействии с $C_6H_5N(CH_3)COCl$ (I) в присутствии $AlCl_3$ (II) превращаются в $C_6H_5N(CH_3)COR$ (III); последние при восстановлении $LiAlH_4$ (IV) переходят в RCHO (V) (Angew. Chem., 1952, **64**, 458; РЖХим, 1954, 47992). При наличии в молекуле углеводорода двух реакционноспособных пара-положений, можно получать (через промежуточные ди-N-метиланилиды $C_6H_5N(CH_3)CORCON(CH_3)C_6H_5$ (VI)) диальдегиды $R(CHO)_2$ (VII). При избытке IV образуются RCH_2OH (VIII). К 500 мл этилацетата, насыщ. $COCl_2$, за 1,5—2 часа, в токе $COCl_2$, прибавляют 150 г N-метиланилина в 1500 мл этилацетата, отгоняют избыток $COCl_2$ и р-ритель, выход I 75—85%, т. пл. 85—86° (из сп.). 4,3 г I, 8 г анизола и 3,7 г II нагревают при 80—90° до прекращения выделения HCl и затем 2 часа при 120°, обрабатывают разб. HCl и извлекают эфиром III ($R = 4$-$CH_3OC_6H_4$) (IIIa), т. кип. 154—155°/0,02 мм, т. пл. 74° (из эф.). Аналогично получены другие III (перечислены R, выход в %, т. пл. в °С): 4-$CH_3C_6H_4$, 53, 70 (из эф.-петр. эф.); 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 42, 49—50 (из петр. эф.); 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$ (IIIб), 60, 75—76; 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, 62, 70—71 (из петр. эф.); 2,4,5-$(CH_3)_3$-C_6H_2, —, —, т. кип. 138°/0,01 мм; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$ (IIIв), высокий, —, т. кип. 135—136°/0,003 мм; 4-$C_6H_5C_6H_4$, 83,5, 107 (из лигр. или сп.); флуоренил-2, 60, 122 (из сп.); дибензфурил-3, 59, 126—127 (из лигр. и эф.); α-нафтил, —, 113 (из сп.). Диметиловый эфир резорцина образует N-метиланилид 2-окси-4-метокси-

бензойной к-ты, выход 62%, т. пл. 116—117° (из эф.), а фенол — фениловый эфир метилфенилкарбаминовой к-ты (**IX**), выход 65%, т. пл. 57—58° (из бзл.), который не изомеризуется при нагревании с $AlCl_3$ (4 часа, 150°). Получены следующие **VI** (даны те же показатели): 4,4'-C_6H_4—C_6H_4, 55, 227—228 (из сп. и лигр.); флуоренилен-2,7, 37, 215 (из тетрагидрофурана (**X**)-эф.); дибензфурилен-3,6, 44, 195 (из сп.). Р-р 360 *мг* **IIIа** в абс. тетрагидрофуране обрабатывают 28 *мг* **IV**, при 0°, 15 час., получают **V** (R = 4-$CH_3OC_6H_4$); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), выход 51%, т. пл. 248° (из лед. CH_3COOH). В сходных условиях получены ДНФГ следующих **V** (перечислены R, выход в %, т. пл. в °С): 2-OH-4-CH_3O C_6H_3, 70, 256 (из ксилола); альдегид, т. пл. 39°; 4-$CH_3C_6H_4$, 66, 234—235; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 51—53, 221—222 (из толуола); 3,4-$(CH_3)_2$-C_6H_3, 57, 231 (из ксилола); 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, 55—57, 214—215 (из толуола); 2,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2$, 46, 212—214 (из ксилола); 4-$C_6H_5C_6H_4$, 70, 236 (из толуола); флуоренил-2, 60, 259—260 (из ксилола); дибензфурил-3, —, 286 (из ксилола-пиридина); 2-$NH_2C_6H_4$, 55, 244 (из пиридина-сп.). При восстановлении **IX** получен ДНФГ формальдегида, выход 70%, т. пл. 160—161°. Восстановление **IIIв** при 0° и при 68°, вследствие пространственных затруднений, не привело к соответствующему альдегиду. Получены ДНФГ **VII** (перечислены R и выход в %): 4,4'-C_6H_4—C_6H_4, 68—69; флуоренилен-2,7, 54; дибензфурилен-3,6, 56—63; т. пл. **VII**>330° (из пиридина). 2,39 *г* **III б** в 40 *мл* абс. **X** восстанавливают 260 *мг* **IV** (кипятят 6 час.), получают **VIII** (R = 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$), выход 96%, т. пл. 61—62° (из петр. эф.). Аналогично получены другие **VIII** (перечислены R, выход в %, т. пл. в °С): 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, 90, масло; фенилуретан, т. пл. 85—86° (из петр. эф.); $C_6H_5C_6H_4$, 75, 102 (из сп. и петр. эф.); дибензфурил-3, —, 124 (из эф.). Сообщение V см. РЖХим, 1956, 911.

А. Т.

43117. К изучению *о*-хинонов. VIII. О реакциях присоединения *о*-хинонов. Хорнер, Штурм, (Zur Kenntnis der *o*-Chinone. VIII. Über weitere Additionsreaktionen von *o*-Chinonen. Horner L., Sturm K.), Liebigs Ann. Chem., 1955, **597**, № 1, 1—19 (нем.)

Исследованы р-ции присоединения 4,5-диметил-*о*-хинона (**I**). Присоединением Br_2 к р-ру **I** в $CHCl_3$ при 0° получен 3,6-дибром-4,5-диметилпирокатехин, выход 65%, т. пл. 113°, т. возг. 100°/0,05 *мм*; диацетильное производное (ДАП), т. пл. 192° (из CH_3OH), окисленный Ag_2O в эфире в 3,6-дибром-4,5-диметил-*о*-бензохинон (**IIа**), выход 70%, т. пл. 121° (разл.; из эф.), образующий с *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$ в $CHCl_3$ (24 часа, 20°) 1,4-дибром-2,3-диметилфеназин, выход 11%, т. пл. 175° (из водн. *изо*-C_3H_7OH). При присоединении к **I** HCl, тиофенола, тиосалициловой (**III**) или бензолсульфиновой (**IV**) к-т получены 4,5-диметил-1,2-диоксибензолы (**V а—г**): 3-хлор-(**а**), 3-тиофенил-(**б**), 3-тио-(*о*-карбоксифенил) (**в**) и 3-фенилсульфонил-(**г**), строение которых подтверждено УФ-спектрами; **Vа** и **Vб** окислены Ag_2O в 3-хлор-(**IIб**), выход 67%, т. пл. 81° (разл.; из эф.), и 3-тиофенил-(**IIв**) (выход 62%, т. пл. 89° (разл.))-4,5-диметил-*о*-бензохиноны, охарактеризованные в виде 1-хлор-(т. пл. 165,5° (из CH_3OH)) и 1-тиофенил- (т. пл. 176° (из CH_3OH))-2,3-диметилфеназинов. Кипячением 1 час 1,5 *г* **Vв** с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получен лактон (**VI**), выход 1,2 *г*, т. пл. 160,5° (из CH_3OH); **VI** при кипячении 2 часа с избытком анилина дает анилид 1-ацетокси-2-окси-3-тио-(*о*-карбоксифенил)-4,5-диметилбензола, т. пл. 233° (разл.; из водн. CH_3OH). $HSCH_2COOH$ легко присоединяется к **I** с образованием лактона, т. пл. 154—155° (из CCl_4). При р-ции **I** с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4 получен триацетат 4,5-диметилпирогаллола (**VII**), строение которого подтверждено ИК-спектром и гидролизом KOH в CH_3OH до 4,5-диметилпирогаллола, т. пл. 154°. CH_3COCl в индиферентных р-рителях при 20° не реагирует с **I**, но в смеси хинолина с C_6H_6 (1 : 20) присоединяется к **I** с образованием диацетата **Vа.** Циклопентадиен дает с **I** (несколько минут, 100°) аддукт (**VIII**), выход 91%, т. пл. 211° (разл.; из сп.); р-р 1,15 *г* **VIII** в 5 *мл* CH_3OH окислен 3 *мл* H_2O_2 в 10 *мл* 2 н. NaOH до 5,6-диметил-3а, 4,7 7а-тетрагидроиндендикарбоновой-4,7 к-ты, выход 77%, т. пл. 225° (разл.; из 20%-ного CH_3OH). При попытках присоединить олефины к **I** всегда получался желтый димер **I** (**IX**), т. пл. 179° (разл.; из бзл.), особенно легко образующийся при продолжительных р-циях в CH_3NO_2, CH_3CN, CH_3COOH или спирте при ~20°, нагревании **I** со стиролом или 2,3-диметилбутадиеном или при сплавлении **I** с малеиновым ангидридом. **IX** образует моноацетильное (**а**) (т. пл. 192° (из бзл.)) и хиноксалиновое (ХП) (**б**) (т. пл. 171° (из CH_3OH)) производные, причем в последнем случае получается также 2,3-диметилфеназин (**X**), т. пл. 173° (из CH_3OH), образующийся, повидимому, в результате деполимеризации **IX**. **X** образуется также с выходом 77% при кипячении **IXб** с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4, наряду с в-вом состава $C_{24}H_{22}O_3N_2$, т. пл. 204° (разл.; из сп.), и при р-ции **IXа** с *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$ **IX** восстанавливается Zn и CH_3COOH в тетрагидропроизводное, т. пл. 156° (из ацетона), не дающее р-ции на енольную группу и гидрируется в CH_3OH над скелетным Ni в тетрагидропроизводное, т. пл. 220—232° (из CH_3OH), содержащее енольную группу. При р-ции **IX** или р-ра **IXа** в CH_3OH с 2 н. NaOH образуется в-во $C_{16}H_{18}O_5$ (**XI**), т. пл. 183° (из бзл.-CH_3COOH), имеющее одну OH-группу (ИК-спектр), метилированное CH_2N_2 в монометиловый эфир, т. пл. 117° (из CH_3OH), и образующее при кипячении с *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$ в C_6H_6+ +CH_3COOH (25 : 5) **X** и ХП, т. пл. 196° (из CH_3OH). **I** или **IX** с избытком $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (8 дней, 20°) дает аддукт, выход 80%, т. пл. 142—162° (из бзл.), образующий ХП, выход 84%, т. пл. 151—157° (разл.), превращающийся при 60° с конц. H_2SO_4 в **X**. При р-ции **I** с эфирными р-рами $N_2CH_2COOC_2H_5$, CH_2N_2 или 9-диазофлуорена получены аддукты состава $C_{20}H_{22}O_6N_2$, т. пл. 154—155° (из CH_3OH), $C_9H_{10}O_2$, т. пл. 43—47°, и $C_{21}H_{16}O_2$, т. пл. 180° (из бзл.-сп.). Аддукт, т. пл. 154—155°, получен также при р-ции $N_2CH_2COOC_2H_5$ и **IX**. Кетен также реагирует с **I** в р-ре C_6H_6 в присутствии эфирата BF_3 с образованием аддукта состава $C_{14}H_{14}O_5$, т. пл. 184—185° (из сп.). В р-р 1,36 *г* **I** в 400 *мл* эфира пропускают HCl, продукт возгоняют при 70°/0,1 *мм* и получают **Vа**, выход 88%, т. пл. 93° (из CCl_4); диацетильное производное, т. пл. 129° (из CH_3OH). К р-ру 1, 36 *г* **I** в 100 *мл* C_6H_6 приливают р-р 1,1 *г* C_6H_5 SH в 20 *мл* C_6H_6, нагревают при 40° и получают **Vб**, выход 75%, т. пл. 109° (из сп.). 1 *г* **Vб** в 5 *мл* хинолина и 1,5 *мл* CH_3COCl нагревают 15 мин., продукт растворяют в 20 *мл* CH_3COOH, кипятят 3 часа с 3 *мл* H_2O_2 и получают ДАП **Vг**, выход 0,68 *г*, т. пл. 147° (из CH_3OH). К 1,6 *г* **III** в 40 *мл* эфира постепенно добавляют 1,36 *г* **I**, оставляют на 24 часа, отделяют дитиосалициловую к-ту, фильтрат смешивают с водой и получают **Vв**, выход 83%, т. пл. 238—240° (из 50%-ного сп.). К 1,5 *г* **IV** в 40 *мл* эфира добавляют 1,36 *г* **I**

и получают Vг, выход 72%, т. пл. 118° (из CH_3OH). К 1 г I в 20 мл $(CH_3CO)_2O$ добавляют при 30° 2 капли конц. H_2SO_4, нагревают 30 мин. при 100° и получают VII, выход 60%, т. пл. 127,5° (из CH_3OH). Приведены кривые УФ-спектров IIа, б, в в $CHCl_3$ и IX, IXа и XI в CH_3OH. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 9766. Д. В.

43118. Продукты дегидрирования фенилгидразонов кетонов и их распад. Тейлакер, Томушат (Die Dehydrierungsprodukte der Ketonphenylhydrazone und ihr Zerfall. Theilacker Walter, Tomuschat Hans Joachim), Chem. Ber., 1955, **88**, № 7, 1086—1093 (нем.)

«Тетразаны» $R_2C = NN(C_6H_5)C(R_2)N = NC_6H_5$ (I), продукты дегидрирования $R_2C = NNHC_6H_5$ (II), гидролизуются нагреванием с водн. *изо*-C_3H_7OH или разб. HCl, с образованием II и $R_2C(OH)N{=}NC_6H_5$ (III), чем подтверждается несимметричное строение I. III распадаются далее по схеме: $R_2C(OH)N{=}NC_6H_5 \rightarrow R_2CO + N_2 + C_6H_6$ или восстанавливаются *изо*-C_3H_7OH до II. Пикрат II (R = CH_3), т. пл. 97° (из бзл. или $(CH_3)_2CHOH$). Дифенилгидразон ацетона получают из *асимм*-дифенилгидразина и ацетона в 50%-ной CH_3COOH, т. кип. 140°/1,3 мм, т. пл. 21°; пикрат, т. пл. 181° (разл.). I (R = CH_3) из II (R = CH_3) получают по описанному методу (Whyburn G. T., Bailey R. J., J. Amer. Chem. Soc., 1928, **50**, 911), т. пл. 89°. К 100 г I (R = CH_3) и 700 мл воды добавляют по каплям 700 мл н. HCl, нагревают до прекращения выделения газа и отгоняют (под конец с водяным паром) ацетон, C_6H_6, изопропенилбензол, дифенил и небольшое кол-во дифениламина. Из остатка после встряхивания с водн. NaOH выделяют: анилин, фенилгидразин и пикрат состава $C_{15}H_{18}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Смешивают 150 г I (R = CH_3) с 400 мл $(CH_3)_2CHOH$, содержащим 30 мл воды; после выделения главного кол-ва N_2 кипятят 4 часа, оставляют на 12 час. при 80° в токе N_2. Из низших фракций выделен ацетон и C_6H_6; из вышекипящих фракций — немного дифенила и анилина, дифениламин и дианилид ацетона, т. пл. 94°. Р-р 130 г II (R = C_6H_5) в 1200 мл $CH_3COC_2H_5$ смешивают с 26 г измельченного $KMnO_4$; из фильтрата двойным объемом CH_3OH осаждают I (R = C_6H_5), выход 51%, т. пл. 10,25° (разл.). 128 г I (R = C_6H_5) обрабатывают 400 мл *изо*-C_3H_7OH + 10 мл воды. Выделяют $(CH_3)_2CO$, C_6H_6, NH_4Cl, II (R = C_6H_5), дифенил, дифенилгидразон бензофенона, т. пл. 145,5°, бензофенон, дифениламин, бензофенонанил, т. пл. 112° (из CH_3OH), и трифениламин. Н. Г.

43119. Ортоэфиры, имидоэфиры и амидины. VI. Два общих метода синтеза N-фенилимидоэфиров муравьиной кислоты, включающие переэтерификацию. Робертс, Хиггинс, Нойс (Ortho esters, imidic esters and amidines. VI. Two general methods of synthesis of N-phenylformimidic esters involving transesterification. Roberts Royston M., Higgins Thomas D., Jr, Noyes Paul R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3801—3805 (англ.)

Описано получение $C_6H_5N = CHOR$ (I), взаимодействием $CH(OR)_3$ (II) с анилином или переэтерификацией $C_6H_5N = CHOCH_3$ (Iа) и $C_6H_5N = CHOC_2H_5$ (Iб). Второй метод является более общим. Высшие алкильные эфиры ортомуравьиной к-ты получены переэтерификацией $CH(OCH_3)_3$ (IIа) или $CH(OC_2H_5)_3$ (IIб). В тех случаях, когда I и II имеют близкие т-ры кипения, I рекомендуется получать нагреванием II с N,N'-дифенилформамидином (III) в присутствии $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ (IV). Кипятят 3 часа 0,37 моля IIб, 1,47 моля *н*-C_3H_7OH (V) и ~0,05 г конц. H_2SO_4, отгоняя с колонкой C_2H_5OH; затем отгоняют избыток V и перегоняют полученный $CH(OC_3H_7)_3$. По этому методу синтезированы следующие II (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °С/мм, $n^{25}D$): *н*-C_3H_7, 95, 106—108/40, 1,4058; *изо*-C_3H_7 (из IIа), 75, 65—66/18, 1,3940; *н*-C_4H_9, 92, 147/40, 1,4155; *н*-C_5H_{11}, 80, 135—137/4, 1,4237; *изо*-C_5H_{11}, 95, 105—106/1,5, 1,4205; *н*-C_6H_{13}, 87, 152—153/1,8. Нагревают 2 моля циклогексанола (VI), 0,5 моля IIб и 0,3 г Na и отгоняют за 8 дней 40% C_2H_5OH; после отгонки VI получают 78,2 г диэтилциклогексилортоформиата, т. кип. 64°/1,1 мм, $n^{25}D$ 1,4328, d^{25}0,945, 28,5 г этилдициклогексилортоформиата, т. кип. 109°/1,1 мм, $n^{25}D$ 1,4605, d^{25}0,977, и 10,9 г $CH(OC_6H_{11})_3$ (IIв). 2 моля VI, 0,5 моля IIб и ~0,1 г конц. H_2SO_4 нагревают несколько часов, отгоняя C_2H_5OH; к охлажд. смеси добавляют 1 г Na и отгоняют VI; выход IIв 44%, т. пл. 72,6—73,8° (из этилацетата). Из IIа и гептанола-3 таким же образом получают $CH(OC_7H_{15})_3$, выход 42%, т. кип. 133°/1,1 мм, $n^{25}D$ 1,4322, d^{25}0,861. 1,1 моля IIа, 0,55 моля анилина и 0,028 моля IV нагревают 2 часа с отгонкой CH_3OH, затем отгоняют IIа и перегонкой в вакууме выделяют Iа, в остатке III (20 г). По этому методу получают следующие I (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °С/мм, $n^{25}D$, d^{25}): CH_3, 70, 102—103/40, 1,5377, 1,035; C_2H_5, 89, 117—118/40, 1,5248, 1,000; *н*-C_3H_7, 79, 134/40, 1,5172, 0,983; *изо*-C_3H_7, 83, 121/39, 1,5126, —; *н*-C_5H_{11}, 79, 112/1,1, 1,5068, 0,958; *изо*-C_5H_{11}, 70, 82—83/1,1, 1,5065, 0,955; *н*-C_6H_{13}, 60, 107—109/1,3, 1,5045, 0,951; C_6H_{11}, 52, 109/1,1, 1,5372, 1,026; 3-C_7H_{15}, 51, 98/1,1, 1,4991, 0,942. Нагревают 0,382 моля $CH(OC_4H_9$-*н*$)_3$ (IIг) с 0,254 моля анилина и 0,003 моля IV; после отгонки C_4H_9OH перегоняется при 125—126°/15 мм смесь IIг и $C_6H_5N = CHOC_4H_9$ (Iг); к этой смеси прибавляют 50 г III и 1,6 г IV, отгоняют образующийся C_4H_9OH и получают Iг с выходом 78%. 0,04 г Na растворяют в 60 г *втор*-C_4H_9OH, добавляют 39,6 г Iб и за 4 часа отгоняют C_2H_5OH, затем кипятят ~18 час., отгоняют C_2H_5OH и *втор*-C_4H_9OH и перегоняют I (R=*втор*-C_4H_9). По этому методу получены следующие I (даны R, выход в %, т. кип. в °С/мм, $n^{25}D$, d^{25}): *изо*-C_3H_7 (из Iа), 80, 122/40, 1,5130, 0,971; *н*-C_4H_9, 94, 147—149/40, 1,5128, 0,968; *изо*-C_4H_9, 78, 142—143/40, 1,5072, 0,963; *втор*-C_4H_9, 85, 138—139/40, 1,5099, 0,962; *трет*-C_4H_9 (из Iа), 51, 133/40, 1,5143, 0,966; *трет*-C_5H_{11}, 57, 86—88/2, 1,5121, 0,963; *н*-C_6H_{13}, 75; —, —, —; C_6H_{11}, 87, —, —, —. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 28888. П. А.

43120. Синтезы новых сульфамидов. VI. Новый синтез N'-3,4-диметилбензоилсульфаниламида. Такатори, Ямада (ズルフオンアミド剤合成の研究. 第6報. N'-3,4-Dimethylbenzoylsulfanilamid (Irgafen) の合成に就いて. 鶴報. 高取吉太郎, 山田保雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Parmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 10, 1120—1122 (япон.; рез. англ.)

Разработан способ получения 3,4-диметилбензойной к-ты (I) (исходного продукта для синтеза 3,4-диметилбензоилсульфаниламида), заключающийся в нагревании 1 ч. фенхона и 4 ч. конц. H_2SO_4 с последующей перегонкой с паром и окислением продукта р-цин, содержащего главным образом 3,4-диметилацетофенон, NaClO. Выход I выше, чем при аналогичной обработке камфоры. Сообщение V РЖХим, 1955, 26171. Я. К.

43121. Перегруппировка γ-феноксикротоновых кислот. Каноника, Фьекки, Валькави (Trasposizioni degli acidi γ-fenossicrotonici. Canonica Luigi, Fiecchi Alberto, Valcavi Umberto), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1955, **18**, № 5, 520—527 (итал.)

При щел. омылении этилового эфира γ-феноксикротоновой к-ты (I) и метилового эфира γ-фенокси-β-метилкротоновой к-ты (II) наблюдается сдвиг двойной связи с образованием соответственно γ-феноксивинил-

уксусной (III) и γ-фенокси-β-β-метилвинилуксусной к-т (IV). Строение III и IV доказано каталитич. гидрированием (CH_3OH, 5%-ный Pd/C, обычное давление и т-ра) до γ-феноксимасляной и γ-фенокси-β-метилмасляной к-т (последняя получена также каталитич. гидрированием γ-фенокси-β-метилкротоновой к-ты (V)) и образованием соответственно 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ) метилового эфира γ-формилпропионовой к-ты, т. пл. 107° (из 70%-ного CH_3OH) и этилового эфира γ-формилмасляной к-ты, т. пл. 101° (из сп.) при действии 2,4-динитрофенилгидразина (VI) на III и IV (CH_3OH, H_2SO_4, обычная ~20° т-ра в случае III и 20%-ная HCl, сп., кипячение 1 час в случае IV). Строение III и IV подтверждено сравнением УФ-спектров γ-фенокси-γ-бутиролактона (VII), γ-феноксикротоновой к-ты (VIII) и V с УФ-спектрами III, IV и фенилвинилового эфира. III и IV образуются также при нагревании соответственно VIII и V с 2 н. NaOH (90°, 5 час.). Процесс превращения III и IV в VII и VIII обратим: при нагревании III и IV с 5%-ной NaOH (3 часа) образуются VIII и V (смесь III и VIII или IV и V разделяют хроматографией на бумаге). При нагревании III превращается в VII, строение которого подтверждено образованием ДНФГ γ-формилпропионовой к-ты, т. пл. 203° (из 75%-ного CH_3OH), при действии VI. Нагревают (~100°, 4 часа) 35 *мл* пиридина, 9,4 *мл* конц. H_2SO_4, 27,5 *г* K-малонового эфира и 19,7 *г* феноксиацетальдегида, выливают в смесь 200 *г* льда и 51 *мл* конц. HCl, извлекают эфиром 19,7 *г* I, т. кип. 109—111°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5160. Смесь 2 *г* I, 10 *мл* спирта и 1,07 *мл* 33%-ного NaOH нейтрализуют через 30 мин., выпаривают в вакууме, растворяют в воде, подкисляют разб. H_2SO_4, извлекают эфиром, удаляют эфир, извлекают петр. эфиром III, в остатке получают 650 *мг* VIII, т. пл. 136° (из бзл.-петр. эф.). 4,8 *г* I, 20 *мл* спирта и 25 *мл* 2 н. NaOH кипятят 2 часа, выделяют, как описано выше, III, т. пл. 32° (из петр. эф.); бензилтиурониевая соль, т. пл. 121° (разл.; из диоксана); *n*-фенациловый эфир, т. пл. 110° (из бзл.). 3 *г* III нагревают 1 час при 120°, получают VII, т. кип. (в бане) 140 145°/2 *мм*, т. пл. 83° (из бзл.-петр. эф., 1 : 1). 7 *г* II кипятят с 20 *мл* CH_3OH и 7,2 *мл* 5 н. NaOH 20 мин., подобно VIII выделяют 1,6 *г* V; бензилтиуроновая соль, т. пл. 129° (из диоксана). При омылении II двукратным кол-вом NaOH (кипячение 40 мин.) получают IV, т. кип. 140—145°/2 *мм*, $n^{18}D$ 1,5342; бензилтиурониевая соль, т. пл. 121° (из диоксана). Л. Я.

43122. Общий способ получения α,α-дифенилированных дикарбоновых кислот. α,α-Дифенилазелаиновая и α,α-дифенилсебациновая кислоты. Сальмон-Леганьёр (Méthode générale de préparation des diacides α,α-diphénylés. Les acides α,α-diphénylazélaique et α,α-diphénylsébacique. Salmon-Legagneur François), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 24, 2320—2322 (франц.)

Описанный ранее (см. C. r. Acad. sci., 1939, **208**, 1057; 1941, **213**, 681; РЖХим, 1954, 12677, 16257; 1956, 3814, 12831) метод синтеза к-т общей ф-лы $(C_6H_5)_2C(COOH)(CH_2)_nCOOH$ (I) распространен на I ($n = 6$) (Ia) и I ($n = 7$) (Iб). Схемы синтеза: $Br(CH_2)_6Br$ (II) $\xrightarrow{KCN}$ $Br(CH_2)_6CN$ $\xrightarrow{(C_6H_5)_2CNa(CN)(III)}$ $C_6N_5)_2C(CN)(CH_2)_6CN \rightarrow (C_6H_5)_2C(CN)(CH_2)_6COOH$ (IV) → Ia; II + $NaCH \cdot (COOC_2H_5)_2 \rightarrow Br(CH_2)_6CH(COOC_2H_5)_2 \rightarrow Br(CH_2)_7COOH \rightarrow Br(CH_2)_7COOC_2H_5 \xrightarrow{III} (C_6H_5)_2C(CN)(CH_2)_7COOC_2H_5 \rightarrow$ Iб. Выход Iб меньше чем Ia, так как на последней стадии происходит декарбоксилирование с образованием $(C_6H_5)_2CH(CH_2)_7COOH$, т. пл. 105—106°. Получены IV, т. пл. 96—97°; Ia, т. пл. 147°; $(C_6H_5)_2C(COOH)(CH_2)_6COOCH_3$, т. пл. 98—99°; $(C_6H_5)_2C(COOCH_3)(CH_2)_6COOH$, т. пл. 88—89°; $(C_6H_5)_2C(COOCH_3)(CH_2)_6COOCH_3$, т. пл. 46—47°; $(C_6H_5)_2C(CN)(CH_2)_7COOH$, т. пл. 76—77°; Iб, т. пл. 120—121°; $(C_6H_5)_2C(COOH)(CH_2)_7COOCH_3$ [с небольшой примесью изомера $(C_6H_5)_2C(COOCH_3)(CH_2)_7COOH$], т. пл. 56—57°. А. Т.

43123. О получении полугидрата хлористоводородной соли амидина ванилиновой кислоты. Уокер (A note on the preparation of vanillamidine hydrochloride hemihydrate. Walker Donald F.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 9, 580 (англ.)

Суспензию 2,1 *г* этилового имидоэфира ванилиновой к-ты в абс. спирте обрабатывают 5,3 *мл* спирт. NH_3 (0,17 *г*), через ~12 час. (~20°), нагревают до кипения, фильтруют, из осадка и фильтрата после добавления безводн. эфира получают 3-CH_3O-4-$HOC_6H_3C(-NH)NH_2 \cdot HCl \cdot 0,5H_2O$, выход 64,5%, т. пл. 268—270° (осажден эф. из сп.). Е. Ф.

43124. Механическое расщепление основания *d,l*-метадона. Зогг (A mechanical resolution of *dl*-methadone base. Zaugg Harold E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2910 (англ.)

Предлагается новый способ разделения *d, l*-метадона (I) путем медленной кристаллизации основания из петр. эфира, содержащего затравку из чистых *l*- и *d*-метадона (II, III), полученных разделением I путем кристаллизации кислых диастереоизомерных *d*-тартратов из ацетона или из *н*-C_3H_7OH. 56 *г* I растворяют в 225 *мл* кипящего петр. эфира (т. кип. 63—68°) и фильтруют. Р-р концентрируют до 145 *мл* и охлаждают при перемешивании до 40°. Затем перемешивание прекращают и помещают в р-р по 2 кристалла I и II так, чтобы они находились вдали друг от друга, и вновь перемешивают 125 час. при 40°; за это время (1/4 р-рителя испаряется) образуются монокристаллы II: 8,8 *г*, $[\alpha]^{25}D - 35,7°$ (*с* 4; петр. эф.), и 4,2 *г*, $[\alpha]^{25}D - 36,2°$ (*с* 4; петр. эф.); и III: 11,2 *г* и 1,9 *г*, $[\alpha]^{25}D + 36,0°$ (*с* 4; петр. эф.). Общий выход оптически активных в-в 46%. Из маточного р-ра выделено 29 *г* I. М. Г.

43125. Некоторые производные 4-карбокси-4'-окси-дифениламина. Берджер, Дарби (Some derivatives of 4'-hydroxydiphenylamine-4-carboxylic acid. Burger Alfred, Darby Robert A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5733 (англ.)

В ходе изучения различных структурных аналогов гормонов щитовидной железы синтезирован ряд производных дифениламина. 1,4 моля 4-оксидифениламина (I), 1,65 моля $(C_6H_5CO)_2O$ (II) и 250 *мл* безводн. C_5H_5N нагревают 6 час. при ~100°, охлаждают, подкисляют 50%-ной H_2SO_4, осадок промывают 2%-ным NaOH и водой, избыток II разлагают спиртом, из спирт. р-ра водой осаждают 4-бензоилоксидифениламин, выход 81%, т. пл. 112—114° (из водн. сп.). При бензоилировании I посредством C_6H_5COCl получают только дибензоильное производное. 0,108 моля 4-$C_6H_5COOC_6H_4$-NHC_6H_4Br-4 и 0,172 моля CuCN в 240 *мл* безводн. хинолина кипятят 6 час., выливанием (~0°) в конц. HCl выделяют 4-$C_6H_5COOC_6H_4NHC_6H_4CN$-4, выход 51%, т. пл. 178,5—180,5°; гидролиз последнего (30 мин. нагревания с 5%-ным KOH в сп.) приводит к 4-HOC_6H_4-NHC_6H_4CN-4 (III), выход 71%, т. пл. 193—194,5° (из водн. сп.), который с CH_2N_2 дает эфир (IV), т. пл. 99—100° (из водн. ацетона). IV гидролизом (кипячением 20 час. с 15%-ным KOH в сп.) превращают в 4-$CH_3OC_6H_4NHC_6H_4COOH$-4 (V), выход 43%, т. пл. 165—167° (из CH_3OH); V получают также гидролизом (10%-ный NaOH) метилового эфира V. 5 *г* V деметилируют кипячением 3 часа с 6 *г* KOH в 40 *мл* $(CH_2OH)_2$, получают 4-$HOC_6H_4NHC_6H_4COOH$-4, выход 65%, т. пл. 229—230° (разл.; из CH_3OH). V с CH_2N_2 дает 4-CH_3OC_6-

$H_4NHC_6H_4COOCH_3$-4, т. пл. 91,5—93,5° (из эф.-лигр.). При действии на 0,1 моля **III** 0,4 моля JCl по описанному методу (Willgerodt C., Arnold E., Ber., 1901, 34, 3343) получен 3,5-дихлор-4-окси-4'-циандифениламин, выход 30%, т. пл. 215—216° (из эф.-лигр.). Е. Ф.

43126. Новые амебоцидные препараты. III. Получение некоторых N-бензил-N-(2-ацилоксиэтил)-дихлорацетамидов. Серри, Лешер, Уинтроп (New amebacides. III. The preparation of some N-benzyl-N-(2-acyloxyethyl-dichloroacetamides. Surrey Alexander R., Lesher George Y., Winthrop Stanley O.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5406—5408 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 31591) с целью испытания амебоцидной активности синтезированы N-бензил-N-(2-ацилоксиэтил)-дихлорацетамиды общей ф-лы $ArCH_2N(COCHCl_2)CH_2CH_2OCOR$ (**I**), а также амиды 2,4-$Cl_2C_6H_3CH_2N(COCCl_3)CH_2CH_2OCOR$, где R = $CHCl_2$ (**II**) и R = CCl_3 (**III**). Для получения в-в типа **I** соответствующие N-бензил-N-(2-оксиэтил-)-галоидацетамиды (**IV**) (см. вышеприведенную ссылку) ацилируют ангидридами или хлорангидридами к-т. При получении **I** (R = H) применяют HCOOH. **II** синтезирован изомеризацией (действие HCl (газа)) 2,4-$Cl_2C_6H_3CH_2N(COCHCl_2)CH_2CH_2OH$ (**V**) в соответствующее O-дихлорацетилпроизводное 2,4-$Cl_2C_6H_3CH_2NHCH_2CH_2OCOCHCl_2$ (**VI**) и р-цией **VI** с CCl_3COCl. 0,16 моля пиридина и 0,15 моля $CClH_2COCl$ в 300 *мл* C_6H_6 обрабатывают 0,1 моля **V**, через 12 час. (~20°) фильтруют через уголь, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают водой, разб. HCl и разб. NaOH, получают **I** (Ar = 2,4-$Cl_2C_6H_3$, R = CH_2Cl), выход 83%, т. пл. 72,1—75,5° (из $(CH_3)_2CHOH$ (**VII**), затем сп.). Аналогично получен неочищ. N-(2,4-дихлорбензил) - N-(2-ацетоксипропил)-дихлорацетамид. 0,16 моля C_5H_5N, 0,15 моля янтарного ангидрида, 0,1 моля **V** нагревают 1 час при ~100°, оставляют на ~48 час. (~20°), экстрагируют $ClCH_2CH_2Cl$, промывают 2 н. HCl, 5%-ным NaOH, получают **I** (Ar = 2,4-$Cl_2C_6H_3$, R = $(CH_2)_2COOH$), выход 72%, т. пл. 95,5—96,6° (из сп.). 0,05 моля $C_6H_5CH_2N(COCHCl_2)CH_2CH_2OH$ и 1 моль HCOOH нагревают 2 часа при 100°, выливают при перемешивании в 1 *л* воды, получают **I** (Ar = C_6H_5, R = H), выход 86%, т. пл. 57,2—58,8° (испр.; из бзл.-скеллисольва A и **VII**). 3,4-$Cl_2C_6H_3CH_2N(COCH_2Cl)CH_2CH_2OCHO$ получен аналогично, выход 50%. Этими методами получены другие **I** (приведены заместители в Ar, R, выход в %, т. пл. в °C): —, CH_3, 79, 79,9—81,6; 4-$(CH_3)_2CH$, H, 75, 72,3—74,9; 4-$(CH_3)_2CH$, $CHCl_2$, 60, 110,5—111,5; 4-$(CH_3)_2CH$, $CH_3(CH_2)_2$, 86, 89,9—92,0; 4-$(CH_3)_2CH$, $(CH_2)_2COOH$, 62, 96,7—100,2; 4-C_4H_3O, H, 22, 69,0—70,9; 4-C_4H_3O, $CHCl_2$, 72, 76,4—77,9; 4-C_4H_3O, $(CH_2)_2COOH$, 90, 138,1—139,4; 4-NO_2, CH_2Cl, 98, 117,2—118,0; 3,4-$(C_2H_5O)_2$, CH_3, 62, 72,5—74,4; 2,4-Cl_2, H, 66, 88,1—90,6; 2,4-Cl_2, CH_3, 86, 74,0—76,0; 2,4-Cl_2, CH_2Cl, 83, 72,1—75,5; 2,4-Cl_2, $CHCl_2$, 68, 88,4—90,0; 2,4-Cl_2, CCl_3, 73, 96,1—97,2; 2,4-Cl_2, $(CH_2)_2Cl$, 45, 68,2—69,7; 2,4-Cl_2, $CH_3(CH_2)_2$, 77, 64,1—65,6; 2,4-Cl_2, $(CH_2)_2COOH$, 56, 103,9—106,7; 2,4-Cl_2, C_6H_4COOH-*o*, 89, 119,3—122,9. 0,15 моля 2,4-$Cl_2C_6H_3COCl$ прибавляют (<20°) к 0,3 моля C_5H_5N в 100 *мл* диоксана, медленно приливают 0,1 моля **V** в 100 *мл* диоксана, кипятят 6 час., фильтрат выливают в 2 *л* воды, получают **I** (Ar = R = 2,4-$Cl_2C_6H_3$), выход 98%, т. пл. 113,8—116° (из **VII**). 0,2 моля Cl_3CCOCl в 50 *мл* $(CH_2Cl)_2$ медленно прибавляют (<15°) к 0,1 моля 2,4-$Cl_2C_6H_3CH_2NHCH_2CH_2OH$, 250 *мл* 1 н. NaOH и 200 *мл* $(CH_2Cl)_2$, продолжают перемешивание до достижения ~20°, из органич. слоя выделяют **III**, выход 41%, т. пл. 100,9—103,0° (из технич. гептана); из фильтрата от перекристаллизации выделяют 3-(2,4-дихлорбензил)-2-оксазолидон, выход 10%. В 0,05 моля **V** в 50 *мл* безводн. диоксана пропускают сухой HCl (газ), охлаждением выделяют **VI**·HCl, выход 86%, т. пл. 146,2—147,1° (из **VII**). 0,035 моля **VI**·HCl и 0,05 моля Cl_3CCOCl в 50 *мл* безводн. C_6H_6 кипятят до образования р-ра (~1,5 часа), прибавляют 10 *мл* спирта, р-ритель отгоняют в вакууме, выход **II** 87%, т. пл. 72,9—76,8° (из **VII**). К кипящему р-ру 0,039 моля **I** (Ar = 2,4-$Cl_2C_6H_3$, R = CH_2Cl), в 75 *мл* C_6H_6 постепенно прибавляют 0,078 моля $(C_2H_5)_2NH$, кипятят еще 5 час., из фильтрата выделяют **I** (Ar = 2,4-$Cl_2C_6H_3$, R = $CH_2N(C_2H_5)_2$), выход 55%, т. пл. 61,1—63,5° (из технич. гексана). Выходы приведены на неочищ. в-ва; все т-ры плавления исправлены. Некоторые в-ва типа **I** по сравнению с соответствующими неацилированными 2-оксиэтильными производными (см. ссылку выше) показали более высокую активность при испытании на хомяках, спонтанно зараженных *Endameda criceti*. Из полученных в-в менее активными являются те, которые легче растворимы в воде (содержат такие группы, как COOH или $(C_2H_5)_2N$). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 28962. Е. Ф.

43127. К вопросу о замене диазогруппы на атом водорода. Фокин Е. П., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 6, 1266—1269

Взаимодействие диазосоединений с NO_2-группой в ядре со спиртом с заменой диазогруппы водородом протекает гладко при ~20° и более низкой т-ре при любом содержании воды в реакционной смеси в присутствии инициаторов-восстановителей или окислителей. В типичном опыте к р-ру сульфата 3-нитро-4-диазотолуола (из 0,1 моля 3-нитро-4-аминотолуола) прибавлено 0,6 моля спирта и затем (3 часа, ~20°) р-р 16 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 40 *мл* воды, получен 3-нитротолуол (**I**), выход 84,2%. Аналогично при добавлении 35 *мл* 10%-ного р-ра $K_2Cr_2O_7$ выход **I** 85,3%. Вместо спирта можно применять этиленгликоль, глицерин, глюкозу, аллиловый и другие спирты, бензальдегид, CH_2O, ацетальдегид, эфир, диоксан, HCOOH. Аналогично протекает р-ция и с другими нитродиазосоединениями (этиленгликоль + $FeSO_4$) (перечисляются исходное в-во и выход в %): *о*-нитродиазобензол, 87,1; *п*-изомер, 50; *м*-изомер, 16,2; 5-нитро-2-диазотолуол, 47,8; 3-нитро-4-диазоанизол, 89,7; 2-нитро-4-хлордиазобензол, 81,1; 4-нитро-2-хлордиазобензол, 78,7; 2,4-динитродиазобензол, 85,1. Р-ция не происходит в случае диазобензола, диазотолуолов, *о*-диазохлорбензола. Предлагается цепной механизм р-ции. Я. К.

43128. Ацетилирование некоторых ароматических соединений солями уксусной кислоты. Предварительное сообщение. Богатская З. Д., Тр. Одесск. ун-та, 1954, **4**, 99—102

При диазотировании анилина и α-нафтиламина в CH_3COOH с последующим разложением образовавшихся солей диазония в присутствии металлич. Cu и солей CH_3COOH, получаются фениловый (выход 61%, т. кип. ~197°) и α-нафтиловый эфиры (выход 59,5%) CH_3COOH. С. И.

43129. Окси- и аминоазопроизводные *п*-аминостирола. Мартынов (Sur quelques composés hydroxy- et aminoazoiques dérivés du para-aminostyrolène. Martynoff Modeste), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 3, 374—379 (франц.)

С целью исследования высокомолекулярных полимеров, содержащих хромофорные группы и обладающих красящей способностью, которые могли бы найти технич. применение (напр., для окраски синтетич. материалов), синтезированы красители, исходя из производных стирола, где в качестве хромофора введена путем диазотирования и сочетания азогруппа в пара-положение к винильной группе. Диазотированием 4-аминостирола (**I**) и последующим сочетанием в обыч-

ных условиях соли 4-винилбензолдиазония с соответствующими фенолами и ароматич. аминами получены азокрасители: 4-винил-4′-оксиазобензол, т. пл. 137° (из циклогексана (II)); 4-винил-3′-метил-4′-оксиазобензол, т. пл. 131° (из II); 1-(4′-винилбензолазо)-4-оксинафталин, т. пл. 245° (из сп., ксилола и II); 4-винил-4′-диметиламиноазобензол, т. пл. 167° (из II); 1-(4′-винилбензолазо)-4-аминонафталин, т. пл. 122° (из II). Декарбоксилированием 4-аминокоричной к-ты при 170° (Bernthsen A., Bender F., Ber., 1882, **15**, 1982) получен полимер I (III) ф-лы $(C_8H_9N)_x$ ($x = \sim 5$), т. пл. 105—120°. Диазотированием III с последующим сочетанием с фенолом и диметиланилином (в обычных условиях) получены соответствующие полимерные окси- и аминоазокрасители. Приведены кривые спектров поглощения в области 250—600 *мμ* всех синтезированных красителей, а также их аналогов, не содержащих винильной группы: 4-оксиазобензола, 3-метил-4-оксиазобензола, 4-бензол-1-нафтола, 4-диметиламиноазобензола и 4-бензол-1-нафтиламина. Оксипроизводные измерены в в спирте и 0,05 н. спирт. NaOH, аминопроизводные — в спирте и 0,1 н. спирт. HCl. Красители из III и диметиланилина — в $CHCl_3$ и 0,1 н. спирт. HCl. Введение винильной группы приводит к небольшому батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения по сравнению с соответствующими незамещ. красителями, тогда как спектры полимерных азокрасителей почти не отличаются от незамещ. Это указывает на насыщение этиленовой связи. Е. К.

43130. Исследования с дитизоном. Часть VI. S-алкилдитизоны. Эрвинг, Белл (Studies with dithizone. Part VI. S-alkyldithizones. Irving H., Bell C. F.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4253—4256 (англ.)

Метилдитизон или 3-метилтио-1,5-дифенилформазан (I) получен: а) из CH_3SNa и 3-хлор-1,5-дифенилформазана (см. часть V РЖХим, 1955, 5660) в спирте (кипячение, 20 мин.); б) действием $(CH_3)_2SO_4$ на дитизон в водн NaOH; в) из Ag-дитизоната и CH_3J в $CHCl_3$ (кипяч., 1 час). I очищают хроматографированием из CCl_4 на Al_2O_3 с вымыванием C_6H_6; черный порошок, т. пл. 119—120°. 3-этилтио-1,5-дифенилформазан (II) получен аналогично I по методу (а), т. пл. 70°. I не дает комплексов с Cu, Ag, Hg, Zn, Cd в водн. р-рах при различных pH. С $(CH_3COO)_2Hg$ в спирте + ацетон I образует красный аддукт (III), т. пл. 144°, содержащий 0,6 атома Hg на 1 моль I; аналогичные аддукты неопределенного состава образуются с Cu и Pd. Очевидно, в дитизонатах металл замещает H в —SH-группе. Приведены данные УФ-спектров I и II. Р-р III в $CHCl_3$ дает спектр I. Ю. С.

43131. Эфиры и амиды 2,6-диметил- и 2,4,6-триметилфенилкарбаминовых кислот. Дальбум, Эстерберг (Esters and amides 2,6-dimethyl- and 2,4,6-trimethyphenylcarbamic acid. Dahlbom Richard, Österberg Lars-Eric), Acta chem. Scand., 1955, **9**, № 10, 1553—1556 (англ.)

Синтезированы эфиры и замещ. амиды 2,6-диметил- и 2,4,6-триметилфенилкарбаминовых к-т, содержащие третичные аминогруппы. Аминоэфиры по местноанестезирующему действию равноценны ксилокаину, но значительно более токсичны; амиды неактивны. Из 1 моля 2,6-ксилидина (I) и 3,2 моля пиридина и 1,2 моля $COCl_2$ в 850 *мл* толуола получают (2 часа 0°, 3 часа 25°) 2,6-диметилфенилизоцианат (II), выход 68%, т. кип. 87—89°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5360. II получен также (выход 84%) нагреванием в вакууме (100°, 10 мин.) 0,03 моля этилового эфира 2,6-диметилфенилкарбаминовой к-ты (III, IV к-та) с 0,06 молями P_2O_5. 2,4,6-триметилфенилизоцианат (V) получают аналогично II по 2 вариантам, выходы соответственно 52 и 64%, т. кип. 100—102°/10 *мм*, т. пл. 44—45°. Из 0,78 моля I в 150 *мл* C_6H_6 и 0,3 моля $ClCOOC_2H_5$ получают III, выход 94%, т. пл. 82—83° (из петр. эф.). III получают также кипячением спирт. р-ра II, выход 90%. Этиловый эфир 2,4,6-триметилфенилкарбаминовой к-ты (VI, VII к-та) получен аналогично III по 2 вариантам, выходы соответственно 81 и 93%, т. пл. 89—90° (из петр. эф.). Из 18,5 *г* II и 15 *г* $ClCH_2CH_2OH$ в 50 *мл* толуола (кипячение 2 часа) получают β-хлорэтиловый эфир IV, выход 60%, т. пл. 80—81° (из толуола). β-Хлорэтиловый эфир VII получен аналогично, выход 71%, т. пл. 89—90° (из толуола). Взаимодействием II или V с NH_3 или аминами в толуоле получены следующие в-ва (приводятся выход в % и т. пл. в °C): N-(2,6-диметилфенил)-мочевина, 88 (пропускание NH_3-газа 2 часа, охлаждение), выше 300 (из CH_3OH); N-диэтил-N′-(2,6-диметилфенил)-мочевина, 95 (кипячение 2 часа), 178—179,5 (из петр. эф.-сп.); N-диэтил-N′-(2,4,6-триметилфенил)-мочевина, 71 (кипячение 2 часа), 122—123 (из разб. CH_3OH); N-этил-N′-(2,6-диметилфенил)-мочевина, 69 (12 час., ~20°), 226—228 (разл.; из петр. эф.-сп.); N,N′-*бис*-(2,6-диметилфенил)-мочевина, 97 (кипячение 2 часа), возгоняется при 330° (из лед. CH_3COOH); N,N′-*бис*-(2,6-диметилфенилкарбамил)-этилендиамин, 97 (кипячение 2 часа), возгоняется при 310°. Из 0,04 моля II или V и 0,06 моля аминоспирта получены (кипячение 2 часа в 15 *мл* толуола) следующие в-ва (приводятся выход в %, т. пл. в °C): оксалат β-диэтиламиноэтилового эфира IV, 66, 112—114 (разл.; из ацетона-петр. эф.); β-диэтиламиноэтиловый эфир VII, 81, 44—45 (из петр. эф.); оксалат β-диметиламиноизопропилового эфира IV, 85, 156—157 (разл.; из ацетона); хлоргидрат β-диметиламиноизопропилового эфира VII, 63, 211—212 (разл.; из сп.); хлоргидрат β-морфолиноэтилового эфира IV, 71, 185—187 (разл.; из сп.); β-пиперидиноэтиловый эфир IV, 71, 85—86 (из петр. эф.); оксалат β-пиперидиноэтилового эфира VII, 74%, 153—154° (разл.; из ацетона), основание, т. пл. 87—88° (из петр. эф.). Из 0,025 моля II или V и 0,038 моля диалкиламиноалкиламина (кипячение 2 часа в 10 *мл* толуола) получены следующие в-ва (приводятся выход в % и т. пл. в °C): N-(β-диэтиламиноэтил)-N′-(2,6-диметилфенил)-мочевина, 87, 105—106 (из CH_3OH); N-(β-диэтиламиноэтил)-N′(2,4,6-триметилфенил)-мочевина, 80, 129—130 (из водн. CH_3OH); N-(γ-диэтиламинопропил)-(2,6-диметилфенил)-N′-мочевина, 65, 105—106 (из петр. эф.); N-(γ-диэтиламинопропил)-N′-(2,4,6-триметилфенил)-мочевина, 65, 121—122 (из петр. эф.); N-(γ-пиперидинопропил)-N′-(2,6-диметилфенил)-мочевина, 71, 127—128 (из петр. эф.-сп., 2 : 1); N-(γ-пиперидинопропил)-N′-(2,4,6-триметилфенил)-мочевина, 97, 168—170 (из сп.-петр. эф., 2 : 1). Г. В.

43132. Получение бензоилцианамида из этилового эфира бензоилтионкарбаминовой кислоты. Скиннер, Вогт (Benzoylcyanamide from ethyl benzoylthioncarbamate. Skinner Glenn S., Vogt H. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5440—5441 (англ.)

N-бензоил-O-этилизомочевина (I) при действии спирт. C_2H_5ONa превращается в бензоилцианамид (II). По этой причине не удалось провести конденсацию I с Na-малоновым эфиром в спирте. К р-ру C_2H_5ONa (из 0,60 моля Na и 220 *мл* абс. сп.) прибавляют при ~20° 0,20 моля I, медленно нагревают до 60°, выдерживают при этой т-ре 8 час., охлаждают до ~20°, Na-соль II отфильтровывают и разлагают разб. HCl, выход II 87,5%, т. пл. 141—142° (осажден петр. эф. из эф.). II получен также из кальцийцианамида. I получена по видоизмененному методу (Wheeler H. L., Johnson T. B., Amer. Chem. J, 1900, **24**, 189); при этом р-цию получения $C_6H_5CONHC(=S)OC_2H_5$ (III) из C_6H_5CONCS и C_2H_5OH проводят

при $<25°$, а для синтеза I из III берут точно 2 моля NH_3, выход I 89,5%, т. пл. 74—75° (из петр. эф.). Е. Ф.

43133. Производные *о*-тимотиновой кислоты, содержащие серу. Урданг, Джанк (Sulfur derivatives of *o*-thymotic acid. Urdang Arnold, Jannke Paul), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 12, 747—751 (англ.)

С целью изыскания в-в бактерицидного действия р-цией $HOSO_2Cl$ (I) с *о*-тимотиновой (3-изопропил-6-метилсалициловой) к-той (II) получен 6-сульфохлорид 3-оксицимолкарбоновой-2 к-ты (III), восстановленный в 3-окси-6-меркаптоцимолкарбоновую-2 к-ту (IV) (аналог мертиолата), при окислении которой образуется *бис*-(3-оксицимол-2-карбокси),-6,6'-дисульфид (V). Метилированием IV получена 3-окси-6-метилмеркаптоцимолкарбоновая-2 к-та (VI); из IV и C_2H_5HgCl (VII) синтезирована 3-окси-6-этилмеркуритиоцимолкарбоновая-2 к-та (VIII). К р-ру 150 *г* II в 750 *мл* $CHCl_3$ прибавляют постепенно 750 *мл* I (0—5°), после обработки ледяной водой и отгонки половины $CHCl_3$ при охлаждении выделилось 110 *г* III, т. пл. 150,5—152° (из лигр.-бзл.). К р-ру 15 *г* III в 500 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 112,5 *мл* конц. HCl и 30 *г* Zn-пыли, к фильтрату добавляют избыток $FeCl_3$, отделяют V, выход 58%, т. пл. 204,5—206° (из хлф. и затем бзл.). Из 336 *мл* конц. HCl, 45 *г* III в 1,5 *л* лед. CH_3COOH и 90 *г* Zn-пыли после фильтрования и добавления воды получено 20 *г* IV, т. пл. 171—172° (из бзл.). IV получен также восстановлением V. К р-ру 10 *г* IV в 5 *мл* 10%-ного NaOH прибавляют постепенно 5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, после подкисления выделено 7,64 *г* VI, т. пл. 138—139. Перемешивают 6 час. смесь 1,13 *г* IV в 10 *мл* спирта, 1,33 *г* VII в 20 *мл* спирта и р-р 0,02 *г* NaOH в 5 *мл* воды, получено 1,75 *г* VIII, т. пл. 150—151°. Получены соли IV (перечисляются металл, выход в % и т. пл. в °С): Na, 86,5, т. разл. 160—164°; Ag, 92, >300, Ba, 87,2, т. разл. 200°; Cu^{2+}, 93, 165 (разл.); Zn, 97, >300; Hg^{2+}, 85, ~200 (разл.); Fe^{2+}, 50,7, >300; соли V: Ag, 81,8, 205 (разл.); Hg^{2+}, 83,8, 145 (разл.); соли VI: Ag, 95, т. разл. 135°, Hg^{2+}, 89,9, 139—142. Получены также метиловый эфир IV (IX), выход 84,8%, т. пл. 134—135°; этиловый эфир IV, выход 89,5%, т. пл. 95,5°. Приведены кривые потенциометрич. титрования IV, V, VI и IX. Я. К.

43134. Исследование действия серы на дифенилметан. III. Изучение реакции между дифенилметаном и тиобензофеноном. Моро (Etude de l'action du soufre sur le diphénylméthane. III. Mise en évidence d'une réaction entre le diphénylméthane et la thiobenzophénone. Moreau Robert C.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 7—8, 922—927 (франц.)

Изучены р-ция между тиобензофеноном (I) и дифенилметаном (II) при т-ре $>200°$ и термич. разложение I в тех же условиях. Для исследования применяли I, содержащий 20—30% бензофенона (III), являющегося инертной примесью в связи с трудностью получения 100%-ного I. При нагревании I до 270° образуется тетрафенилэтилен (IV), S и смола; при т-ре $>250°$ выделяется H_2S. Выход IV увеличивается с увеличением конц-ии I и незначительно уменьшается с увеличением т-ры. Кол-во S резко уменьшается, а кол-во смолы увеличивается с повышением т-ры. Нагревание I с II в тех же условиях приводит к образованию тех же продуктов и тетрафенилэтана (V), который появляется лишь в самом начале процесса: его образованию способствует понижение т-ры и конц-ии I; выход IV значительно больше, чем в предыдущем опыте и увеличивается с увеличением т-ры и конц-ии I; кол-во S быстро убывает с повышением т-ры; $\sim200°$ медленно, $\sim270°$ интенсивно выделяется H_2S. Образование V только в присутствии II авторы объясняют р-цией: 2 II + +S → V + H_2S. Значительно больший выход IV в случае наличия II авторы объясняют тем, что наряду с р-цией I → IV + S, IV образуется также р-циями V $\xrightarrow{+S}$ IV + H_2S и I + II → IV + H_2S. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 35871. В. Э.

43135. Термическое разложение дибензгидрилдисульфида. Моро (Sur la décomposition thermique du disulfure di dibenzhydryle. Moreau Robert C.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 7—8, 969—973 (франц.)

Подтверждено, что при термич. разложении дибензгидрилдисульфида (I) при т-ре $>150°$ и $<200°$ образуются дифенилметан (II), тиобензофенон (III) и S (Wuyts H., Ber., 1903, **36**, 864), но без промежуточного образования тиола (IV) (Staudinger H., Freudenberger H., Ber., 1928, **61**, 1576) по схеме А: $(C_6H_5)_2CHS_2CH(C_6H_5)_2$ I → $(C_6H_5)_2CH_2$ II + $(C_6H_5)_2C = S$ III + S. С повышением т-ры р-ция ускоряется, причем при т-ре $>200°$ происходят побочные р-ции с образованием тетрафенилэтана (V), тетрафенилэтилена (VI) и H_2S. Показано, что при нагревании I в инертном р-рителе (бензофенон) при 185° разложение I и образование побочных р-ций происходит очень медленно (за 1 час разложение I прошло на 40,2%, образование III 20%). При 230° максим. кол-во III 32,6% при разложении I на 65,6% за 3 мин.; при 250° соответственно 34,8%, 70%, 2 мин.; при 300°— 36,6%, 73,6%, 30 сек.; дальнейшее увеличение времени нагрева (10 мин.) при соответствующих т-рах дало значительное уменьшение выхода III (24,5, 23,8 и 21,4%) за счет образования побочных р-ций между II и III (ср. пред. реф.). Используя свойство нерастворимости в эфире I, V, VI и серы, построена на основе эксперим. данных кривая зависимости кол-ва нерастворимых в-в от времени нагрева (230°), почти полностью совпадающая с теоретич. кривой, построенной на основе ур-ния схемы А, с учетом данных, полученных на основании ур-ния вторичных р-ций II с III (см. ссылку выше). Этим отвергается механизм р-ции разложения I, предложенный ранее (Bergmann E., Fujise S. I., Liebigs Ann. Chem., 1930, **483**, 65), через образование промежуточного VI (Staudinger H., см. ссылку выше) по схеме I → III + $(C_6H_5)_2CHSH$ VI → → II + S, так как VI при 230°, в присутствии избытка S и следов морфолина, быстро дегидрируется с образованием лишь I и H_2S. М. А.

43136. *п*-Хлор-*о*-сульфобензальдегид. Влияние BF_3 при окислении при помощи CrO_3. Занден, Врис (*p*-Chloro-*o*-sulphobenzaldehyde. Influence of BF_3 in the case of oxidation with CrO_3. Zanden J. M. van der, Vries G. de), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 11, 1429—1432 (англ.)

С целью получения *п*-Cl-*о*-$(SO_3H)C_6H_3CHO$ (I) изучено окисление *п*-хлортолуол-*о*-сульфохлорида (II, III-к-та) и фенилового эфира III (IV) при помощи CrO_3 в присутствии BF_3. II получен действием избытка $HOSO_2Cl$ на *п*-хлортолуол. 30 *г* II, 18 *г* фенола и 45 *мл* пиридина нагревают 20 мин., смесь выливают в 450 *мл* воды; эфиром экстрагирован IV, выход 60%, т. пл. 69—70° (из сп.). Аналогично получен 2,4-дихлорфениловый эфир III, выход 79%, т. пл. 70—74°. К 45 *г* II, 300 *мл* лед. CH_3COOH и 300 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (ниже 10°) добавляют за 1,5 часа 88 *г* конц. H_2SO_4 и 56 *г* CrO_3, получено 4,6 *г* диацетата *п*-хлорбензальдегид-*о*-сульфохлорида (V, VI-к-та), т. пл. 125—126° (из бзл.+ петр. эф., затем из петр. эф.). Выход V в присутствии 2, 7 и 13,6 *г* BF_3 повышается до 31,8; 32,1 и 33,9% соответственно. Фениловый эфир VI получен аналогично, выход 14,7%, т. пл. 111—112°, выход в присутствии 4 *г* BF_3 25,1%. При кипячении V с разб. HCl образуются альдегиды с колич. выходом. С. И.

43137. Реакция Кневенагеля с этилсульфонилуксусной кислотой. Фенел, Резник (Some Knoevenagel reactions with ethylsulfonylacetic acid. Feh-

nel Edward A., Resnick Paul R.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 8, 996—1002 (англ.)

При конденсации этилсульфонилуксусной к-ты (I) с бензальдегидом (II) получен этилстирилсульфон (III) с небольшим выходом. Строение III доказано гидрированием его в этилфенетилсульфон (IV). При р-ции I с фенилацетальдегидом (V) образовался этилциннамилсульфон (VI), повидимому, вследствие одновременного перемещения двойной связи. Строение VI подтверждено гидрированием в этил-3-фенилпропилсульфон (VII), озонолизом и синтезом из этилциннамилсульфида (VIII). Попытки дегидратации α-(этилсульфонилметил)-фенетилового спирта (IX) не привели к успеху. Приведены кривые УФ-спектров полученных в-в. Смесь 0,05 моля I, 0,056 моля II, 25 *мл* пиридина и 3 капель пиперидина (X) нагревали (6 час., 100° и 8 час., кипячение) и вылили в смесь конц. HCl и льда, выделено 12% **III**, т. пл. 66—67° (из бзл.-петр. эф.). Гидрированием в лед. CH_3COOH (10%-ный Pd/C, 3 *ат* H_2, 1 час) **III** превращен в **IV**, выход 83%, т. пл. 79—80° (из бзл.-петр. эф.). **IV** получен также окислением этилфенетилсульфида действием H_2O_2. Смесь 0,02 моля I, 0,02 моля **V**, 0,02 моля **X** и 5 *мл* лед. CH_3COOH кипятили 1 час, получен **VI**, выход 19%, т. пл. 100—101° (из водн. сп.); дибромид, т. пл. 125—126° (из бзл.). При гидрировании **VI** в спирте (PtO_2, 3 *ат* H_2, 7 час.) образовался **VII**, выход 93%, т. пл. 47—48° (из петр. эф.). Действием O_3 на **VI** получен II, выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона. К холодному р-ру C_2H_5ONa (из 0,38 *г-атома* Na) прибавлено 0,38 моля C_2H_5SH и затем по каплям 0,38 моля хлористого циннамила; после нагревания (15 мин.) из смеси выделен **VIII**, выход 87%, т. кип. 123—126°/5 *мм*. К р-ру 0,1 моля **VIII** в 50 *мл* лед. CH_3COOH и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 10—15° прибавлено 0,22 моля 30%-ной H_2O_2; выделено 45% **VI**. При кипячении (10 час.) смеси 0,02 моля 3-бромпропилбензола, 0,03 моля $C_2H_5SO_2Na$ (**XI**) и 20 *мл* абс. спирта образовался **VII** с выходом 80%. К р-ру C_2H_5ONa (из 0,08 *г-атома* Na) прибавлено 0,08 моля C_2H_5SH и затем при 0° 0,08 моля бензилхлорметилкетона (**XII**) (т. кип. 138—140°/20 *мм*, 116—118°/6 *мм*); получен бензилэтилтиометилкетон (**XIII**), выход 86%, т. кип. 134—138°/5 *мм*, 124°/2 *мм*. Из смеси 0,1 моля **XIII**, 0,3 моля (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ и 400 *мл* *изо*-C_3H_7OH после отгонки 340 *мл* дистиллата и обработки остатка конц. HCl и льдом выделен α-(этилтиометил)-фенетиловый спирт, выход 67%, т. кип. 126—132°/2—3 *мм*. Из 0,09 моля **XII** и 0,13 моля **XI** в 100 *мл* спирта (6 час., кипячение) получен бензилэтилсульфонилметилкетон (**XIV**), выход 84%, т. пл. 74—75° (из CH_3OH). При гидрировании 2 *г* **XIV** в 50 *мл* абс. спирта (0,1 *г* PtO_2, 1 *мл* 0,1 *M* соли Мора, 60°, 3 *ат* H_2, 2 часа) выделено 49% **IX**, т. пл. 72—73° (из бзл.-петр. эф.). А. Б.

43138. Хинолимиды и о-хинонимиддиацетаты. I. Превращение 4-бензолсульфамидотрифенилметана в 4-бензгидрил-о-хинондиацетат-1-бензолсульфимид. Адамс, Агнелло, Колгров (Quinol imides and *o*-quinone imide diacetates. I. Conversion of 4-benzenesulfonamidotriphenylmethane to 4-benzohydryl-*o*-quinonediacetate-1-benzenesulfonimide. Adams Roger, Agnello E. J., Colgrove Richard S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5617—5625 (англ.)

При окислении 4-бензолсульфамидотрифенилметана (I) $(CH_3COO)_4Pb$ в лед. CH_3COOH выделены: 4-бензгидрил-*о*-хинон-диацетат-1-бензолсульфимид (II) и 2-бензолсульфамидо-5-бензгидрил-*п*-бензохинон (III). Восстановлением II получен 3-ацетокси-4-бензолсульфамидотрифенилметан (IV), из которого при окислении, аналогично I, получены II и III. Повидимому, IV— промежуточный продукт р-ции. Из IV ацетилированием получен 3-ацетокси-N-ацетил-4-бензолсульфамидотрифенилметан (V). Синтезированный 2-окси-4-бензолсульфамидотрифенилметан (VI) при ацетилировании превращается в N-ацетил-2-ацетат (VII), неидентичный V. Путем присоединения к II HCl, HN_3, $C_6H_5SO_2Na$, H_2O, $CH_3COCH_2COCH_3$ или $CH_2(COOC_2H_5)_2$ получены соответственно 3-ацетокси-4-бензолсульфамидо-х-хлортрифенилметан (VIII) (здесь и далее х, вероятно, 6), 3-ацетокси-4-бензолсульфамидо-х-азидотрифенилметан (IX), 3-окси-4-бензол-сульфамидо-х-бензолсульфонилтрифенилметан (X), 3-ацетокси-4-бензолсульфамидо-х-окситрифенилметан (XI), 3-ацетокси-4-бензолсульфамидо-х-диацетилметилтрифенилметан (XII), 3-ацетокси-4-бензолсульфамидо-х-дикарбэтоксиметилтрифенилметан (XIII). Из III восстановлением образовался 2-бензолсульфамидо-4-бензгидрилгидрохинон (XIV), который при ацетилировании дал 2,5-диацетокси-N-ацетил-4-бензолсульфамидотрифенилметан (XV). При р-ции III с 2,4-динитрофенилгидразином (XVI) получен, повидимому, 2-бензолсульфамидо-4-(2,4-динитрофенилазо)-5-бензгидрилфенол (XVII). Аналогично I, из 3-метил-4-бензолсульфамидотрифенилметана (XVIII) при окислении образовался 3-метил-3-ацетокси-4-бензолсульфамидо-3,4-дигидротрифенилметан (XIX), из которого восстановлением регенерирован **XVIII**. Действием HCl на **XIX** синтезирован 2-хлор-4-бензолсульфамидо-5-метилтрифенилметан (XX), который окислением превращен в 2-хлор-4-бензолсульфамидо-5-метил-5-ацетокси-4,5-дигидротрифенилметан (XXI). Строение **XX** доказано синтетич. путем. Приведены ИК- и УФ-спектры полученных в-в. Смесь 92,1 *г* бензгидрола (**XXII**), 67,6 *г* ацетанилида, 500 *мл* лед. CH_3COOH и 100 *г* конц. H_2SO_4 кипятили 34 часа, вылили в воду со льдом, выделившийся осадок кипятили 19 час. с 2,5 *л* 30%-ной H_2SO_4; р-р вылили в кипящую воду; из фильтрата выпал сульфат 4-аминотрифенилметана (выход 72,5%), из которого действием $C_6H_5SO_2Cl$ (**XXIII**) в пиридине (10 мин. кипячение и 24 часа, ~20°), получен **I**, выход 70,5%, т. пл. 153—154° (из водн. CH_3COOH). Взвесь 15,5 *г* **I** и 35 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ в 200 *мл* лед. CH_3COOH перемешивали (24 часа, 20°), прибавили 10 *мл* $HOCH_2$-CH_2OH и отфильтровали **II**, выход 30%, т. пл. 178,5—179,5° (разл.; из водн. ацетона). Фильтрат вылит в воду, эфиром извлечен **III**, выход 15,5%, т. пл. 172,5—174° (разл.; из водн. ацетона). К взвеси 5,16 *г* **II** в 1 *л* кипящего спирта добавлено 50 *мл* кипящей воды и понемногу 2 *г* $Na_2S_2O_4$; при разбавлении водой выделен **IV**, выход 73,6%, т. пл. 178—180° (разл.; из сп.). **IV** получен также (выход 92%) гидрированием **III** в спирте с PtO_2. При окислении **IV**, аналогично **I**, образуются **II** и **III**. Действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине **IV** превращен в **V**, выход 71,5%, т. пл. 140—141° (из водн. сп.). К р-ру 9,21 *г* **XXII** и 9,66 *г* *м*-ацетамидофенилацетата в 200 *мл* лед. CH_3COOH прибавлен р-р 17,4 *г* $C_6H_5SO_3H$ в 50 *мл* того же р-рителя и после кипячения (106 час.) жидкость вылита в воду со льдом; при нейтр-ции (pH 6) получен неочищ. 2-ацетокси-4-ацетамидотрифенилметан (выход 78%, т. пл. 79,5—80,5°), который кипячением (8 час.) с 1,06%-ной H_2SO_4 превращен в сульфат 2-окси-4-аминотрифенилметана, выход 57,5%, т. пл. 182—185° (разл.). Из последнего действием **XXIII** в пиридине получен **VI**, выход 66,9%, т. пл. 194—195° (из разб. CH_3COOH); **VII**, т. пл. 175—177° (из водн. сп.). В р-р 2,58 *г* **II** в 200 *мл* $CHCl_3$ пропускали 30 мин. HCl (газ); выделен **VIII**, выход 97,5%, т. пл. 167—169° (из сп.). К 5,2 *г* **II** в 250 *мл* лед. CH_3COOH и 50 *мл* ацетона добавлено 3 *г* NaN_3; через 24 часа (~20°) р-р вылит в воду; выход **IX** 94%, т. пл. 163—164° (разл.; из бзл.-петр. эф.). Аналогично, из **II** и $C_6H_5SO_2Na$ получен **X**, выход 86%, т. пл. 276,5—277,5° (разл.; из водн. сп.). Смесь 0,52 *г* **II** с 200 *мл* водн. ацетона (1 : 1) кипятили 85 час.; после разбавления

водой выделился **XI**, выход 93,5%, т. пл. 217—218,5° (разл.; из водн ацетона). К р-ру 1,04 *г* **II** в 60 *мл* диоксана прибавлено 0,44 *г* ацетилацетона и 0,04 *г* CH_3ONa и через 36 час. смесь вылита в воду; выделен **XII**, выход 94%, т. пл. 206,5—207,5° (из эф.-петр. эф.). Аналогично, из **II** и малонового эфира получен **XIII**, выход 74%, т. пл. 156—157,5° (разл.; из эф.-петр. эф.). При действии $Na_2S_2O_4$ **III** превращается в **XIV**, выход 83%, т. пл. 195,5—196,5° (из эф.). Ацетилированием **XIV** превращен в **XV**, выход 94%, т. пл. 190—191,5° (из водн. ацетона). К р-ру 0,5 *г* **III** в 20 *мл* спирта прибавлен спирт. р-р 0,4 *г* **XVI**; образовался **XVII**, выход 77,5%, т. пл. 231—232,5° (разл., из водн. сп.). Основание из 5 *г* сульфата 3-метил-4-аминотрифенилметана растворено в 35 *мл* пиридина и обработано 2,6 *г* **XXIII** в 10 *мл* пиридина; после нагревания (4 часа, 100°) выделен **XVIII**, выход 80%, т. пл. 147—148° (из сп.). Окислением 3 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ 1 *г* **XVIII** получен **XIX**, выход 71%, т. пл. 149—150° (разл.; из водн. ацетона). Действием $Na_2S_2O_4$ **XIX** восстанавливается в **XVIII**. Пропусканием HCl (газа) в р-р **XIX** в $CHCl_3$ получен **XX**, выход 48%, т. пл. 163,5—164,5° (из сп.). **XX** синтезирован также конденсацией 2-ацетамидо-4-хлортолуола с **XXII** в присутствии H_2SO_4 с последующим гидролизом (кипячение 24 часа) с 25%-ной H_2SO_4 и обработкой **XXIII** в пиридине. При окислении в указанных условиях из **XX** получен **XXI**, выход 63%, т. пл. 178—179,5° (разл.; из водн. ацетона). Действием **XXIII** N-фенилгидроксиламин превращен в N-бензолсульфонил-N-фэнилгидроксиламин (**XXIV**), (т. пл. 120—121°), который не удалось ацетилировать $(CH_3CO)_2O$. К р-ру 10 *г* **XXIV** и 0,04 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 50 *мл* C_6H_6 при 65° прибавлено за 1 час 4,37 *мл* $CH_2 = C(CH_3)OCOCH_3$; из охлажд. смеси после фильтрования и удаления р-рителя выделен N-ацетоксибензолсульфанилид, выход 81%, т. пл. 105—106,5° (из хлф.-петр. эф.). При конденсации *о*-ацетамидофенилацетата с **XXII** в лед. CH_3COOH в присутствии конц. H_2SO_4 с последующим гидролизом разб. H_2SO_4 выделено 3,5% неочищ. сульфата 3-окси-4-аминотрифенилметана (т. пл. 182—186° (разл.)), из которого действием **XXIII** в обычных условиях получен 3-окси-4-бензолсульфамидотрифенилметан, выход 83,5%, т. пл. 147—148° (из водн. сп.). Все т-ры плавления исправлены.

А. Б.

43139. **Аминолиз N-нитротолуолсульфамидов.** Эммонс, Фриман (The aminolysis of N-nitrotoluenesulfonamides. Emmons William D., Freeman Jeremiah P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6061—6062 (англ.)

Взаимодействием *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NRNO_2$ (**I**) с R'_2NH приводит к $RNHNO_2$ (**II**) и *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NR'_2$. Из 0,34 моля *н*-амиламина и 0,3 моля *n*-толуолсульфохлорида (**III**) получен *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NHR$ (**IV**) ($R = C_5H_{11}$), выход 92%, т. кип. 158°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5206. **IV** (R = *трет*-C_4H_9) получен по описанному методу (РЖХим, 1955, 18722) из 0,5 моля *трет*-бутиламина и 0,5 моля **IV** в 250 *мл* пиридина. выход 62%, т. пл. 115—115,5° (из сп.). Аналогично получен **IV** (R = *трет*-C_8H_{17}), выход 76%, т. пл. 134,5—135,5° (из сп.). **I** синтезированы описанным методом (Gillibrand M. I., Lamberton A. H., J. Chem. Soc., 1949, 1883). Из **IV** (R = *втор*-C_4H_9) получен **I** (R = *втор*-C_4H_9), выход 54%, т. пл. 73.5—74° (из сп.). Аналогично получены **I** ($R = C_5H_{11}$), выход 81%, т. пл. 51,5—52° (из сп.), **I** (R = *изо*-C_5H_{11}), выход 95%, масло, в ИК-спектре полоса при 1565 *см*$^{-1}$, **I** ($R = C_6H_{13}$), выход 84% т. пл. 28—29° (из сп.). Для получения **II** к р-ру 10 *г* **I** в 35 *мл* CH_3CN прибавляют 10 *г* пиперидина (5—10°, перемешивание), через 30 мин. смесь выливают в 100 *мл* 10%-ного NaOH, из подкисленного фильтрата экстрагируют эфиром **II**. Получен **II** ($R = C_5H_{11}$), выход 92%, т. кип. 60—62°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,4611; **II** (R = *изо*-C_5H_{11}), выход 90%, т. кип. 62—64°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,4594; **II** ($R = C_4H_9$, *втор*-C_4H_9 и C_6H_{13}), выходы 81,86 и 86% соответственно.

С. И.

43140. **Опыты с хинонимидами. II. Новый синтез 1,2-дифенилнафталина.** Мустафа, Камель (Experiments with quinone imides. II. A novel synthesis of 1,2-diphenyl-naphtalene. Mustafa Ahmed, Kamel Mohamed), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5630—5633 (англ.)

При взаимодействии 1-бензимиднафтохинона-1,2 (**I**) с избытком C_6H_5MgBr (**II**) или *n*-BrC_6H_4MgBr (**III**) после гидролиза получены 1-бензамидо-2-окси-1,2-дифенил-1,2-дигидронафталин (**IV**) и 1-бензамидо-2-окси-1,2-ди-(*n*-бромфенил)-1,2-дигидронафталин (**V**) соответственно. При действии Zn-пыли и конц. HCl на **IV** образуются колич. 1,2-дифенилнафталин (**VI**), C_6H_5COOH и NH_4Cl; предполагается, что при этом *трет*-OH-группа в **IV** замещается на H, омыляется C_6H_5CO-группа, NH_2-группа замещается на HO-группу и после дегидратации образуется **VI**. Действие конц. HCl или 50%-ной H_2SO_4 на **IV** ведет к в-ву $C_{22}H_{16}O$(**VII**), повидимому, 1,1-дифенил-2-оксо- или 1-оксо-2,2-дифенил-1,2-дигидронафталину. **I** восстанавливается почти количественно при действии C_2H_5MgJ, $Mg + MgJ_2$ или C_6H_5SH в 1-бензамидонафтол-2 (**VIII**) (см. предыдущее сообщение, РЖХим, 1954, 19797). C_6H_5CHO (**IX**), *n*-$CH_3C_6H_4CHO$ и *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$ присоединяются к **I** на свету (но не в темноте) с образованием соответствующих сложных эфиров 1-бензамидонафтола-2 (**X**—**XII**), возможно существующих в таутомерной циклич. оксазольной форме. **XI** получен также из **VIII** и *n*-$CH_3C_6H_4COCl$ с почти колич. выходом. К р-ру **II** (из 9 *г* C_6H_5Br) прибавляют 1,5 *г* **I** и 50 *мл* C_6H_6, смесь нагревают 3 часа с отгонкой эфира, после обычной обработки получен **IV**, выход ~60%, т. пл. 237—238° (из петр. эф.). Аналогично из **I** и **III** получен **V**, выход ~22%. К смеси 1 *г* **IV**, 30 *мл* лед. CH_3COOH, 5 *г* Zn-пыли и 2 капель 0,5%-ного р-ра $PtCl_2$ постепенно прибавляют 15 *мл* конц. HCl, нагревают 15 час., после обычной обработки выделен **VI**, т. пл. 114° (из этилацетата-сп.). Взвесь 1 *г* **IV** в 40 *мл* 50%-ной H_2SO_4 нагревают 6 час., затвердевшее при охлаждении масло растворяют в эфире, промывают р-ром Na_2CO_3, после отгонки р-рителя из остатка экстрагируют спиртом 0,40 *г* **VII**, т. пл. 122—123° (из сп.). Смесь 1 *г* **I**, 1 *мл* **IX** и 30 *мл* C_6H_6 оставляют 10 дней на солнечном свету, получено 0,61 *г* **X**, т. пл. 234° (из сп.), при омылении количественно превращается в **VIII**. Аналогично получены **XI**, т. пл. 186° (из бзл.-петр. эф.); **XII**, т. пл. 181° (из петр. эф.).

Я. К.

43141. **Алкилирование флуорена спиртами, катализируемое основаниями.** Шён, Беккер (The base-catalyzed alkylation of fluorene with alcohols. Schoen Kurt L., Becker Ernest I.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6030—6031 (англ.)

Нагреванием смеси 0,06 моля флуорена (**I**) с р-ром алкоголята Na (из 0,087 *г-атома* Na и 40 *мл* сп.) 16 час. при 210—220° синтезирован ряд 9-алкилфлуоренов (перечислены алкил, выход %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в°С, $n^{25}D$, d_4^{25}, т. пл. комплекса с $C_6H_3(NO_2)_3$ в °С): CH_3, 87, 96—98/0,6, 45—46, —, —, —; C_2H_5, 83,8, 123—124/1, —, 1,6180, 1,0508, 88—89; C_3H_7, 72, 126—128/1, —, 1,6050, 1,0326, 40,7—41,4; C_4H_9, 78,4, 140/1, —, 1,5956, 1,0197, 61,5—62,5; C_5H_{11}, 66,2, 144—146/1,—, 1,5929, 1,0153, 64—65; C_6H_{13}, 68, 156—159/1, —, 1,5757, 0,9900, 48—48,5; C_7H_{15}, 58,5, 163—165/1, —, 1,5717, 0,9827, —; $C_{18}H_{37}$, 92, —, 65,6—66,4, —, —, —. В последнем случае применено 0,08 моля **I**, 0,087 *г-атома* Na и 0,06 моля октадеканола. Строе-

ние полученного 9-этилфлуорена доказано встречным синтезом из флуоренона и C_2H_5MgJ с дегидратацией образовавшегося третичного спирта и последующим каталитич. гидрированием этилиденфлуорена в этилацетате с Pd/C. А. Б.

43142. **Синтез и свойства 1,4,9-флуорентриона и других производных флуоренона.** Келш, Флеш (Synthesis and properties of 1,4,9-fluorenetrione and other fluorenone derivatives. Koelsch C. F., Flesch R. N.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 9, 1270—1276 (англ.)

Получен 1,4,9—флуорентрион (I) по схеме: *o*-$NH_2C_6H_4COOC_2H_5$ (II) → *o*-$CH_3CON(NO)C_6H_4COOC_2H_5$ + + *n*-$CH_3OC_6H_4OCH_3$ (III) → 2,5-диметоксибифенилкарбоновая-2 к-та (IV) → 1,4-диметоксифлуоренон (V) → 1,4-диоксифлуоренон (VI) → I. При ацетилировании I по Тиле образуется 1,2 (или 3),4-триацетоксифлуоренон-9 (VII). Нитрование V ведет к мононитро-, вероятно, 2-нитропроизводному (VIII), из которого получено 2(?)-амино-1,4-диметоксифлуоренон (IX); в продукте диазотирования IX не удалось заменить диазониевую группу на НО-группу, при р-ции же IX с избытком $NaNO_2$ образуется 1-окси-2-нитро-4-метоксифлуоренон (X). При попытке синтеза флуоренон-*o*-хинона деметилированием 2,3-диметоксифлуоренона (XI) получен 2,3-диоксифлуоренон (XII), не изменившийся при окислении. Нитрованием XI получен 4(?)-нитропроизводное (XIII) и из него 4(?)-амино-2,3-диметоксифлуоренон (XIV); при действии $CuSO_4$ на диазотированный XIV в HCl (к-те) получен 4(?)-хлор-2,3-диметоксифлуоренон (XV). Синтезирован 3,4,5-триметоксибензофенон (XVI), который при нитровании в различных условиях превращается в триметиловый эфир 5-нитропирогаллола. Из I и циклопентадиена (XVII) получен аддукт 1 : 1 (XVIII). Редокс потенциал I равен 0,819 *в*. Смесь 133 *г* II, 400 *мл* CH_3COOH и 200 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (XIX) нагревают (1 час, 90°), в р-р (5°), пропускают окислы азота, разбавляют ледяной водой, отделенное NO-производное (150 *г*) прибавляют (55—60°, 4 часа) к 400 *г* III, через 12 час. перегонкой выделено 65 *г* фракции с т. кип. 165—200°/13 *мм*, из которой после обработки водно-спирт. р-ром 40*г* NaOH, подкисления и пропускания в спирт. р-ре через колонку с Al_2O_3 получено 18 *г* IV, т. пл. 155—157°. Р-р 2 *г* IV в 15 *мл* H_2SO_4 нагревают (1 час, 50°), выделено 1,65 *г* V, т. пл. 165—166° (возг. из сп.). Нагревают 2 *г* V, 25 *мл* CH_3COOH и 9 *мл* 47%-ной HBr 22 часа, получен 1,2 *г* VI, т. пл. 263—264° (из эф.-лигр. или из CH_3COOH), из фильтрата после упаривания и прибавления XIX с 1 каплей H_2SO_4 и разбавления водой получен лактон 2′-окси-5′-ацетоксибифенилкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 140—142° (из бзл.-лигр.). Из VI получен 1,4-диацетоксифлуоренон, т. пл. 175—176° (из сп.). Взвесь 1 *г* VI и 2,1 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ в 100 *мл* толуола перемешивают 3 часа и выделяют 0,54 *г* I, т. пл. 188—189° (возгонка в вакууме). Из смеси 1 *г* I, 10 *мл* XIX и 3 капель H_2SO_4 (2 дня, ~20°) получено 1,26 *г* VII, т. пл. 211,5—213° (из бзл.), не перегруппировывается по Фрису. При нагревании 30 мин. 1,2 *г* VII, 10 *мл* CH_3OH и 0,3 *мл* H_2SO_4 образуется 1,2(?),4-триоксифлуоренон (выход 87%, т. пл. 302—304° (из CH_3COOH), при р-ции с CH_2N_2 превращается в оксидиметоксифлуоренон (вероятно 1-HO-, 2,4-ди-CH_3O), т. пл. 238—241° (из бзл.), реагирующий с $(CH_3)_2SO_4$ с образованием 1,2(?),4-триметоксифлуоренон, т. пл. 144—146° (из бзл.). К р-ру 5 *г* V в 300 *мл* CH_3COOH прибавляют 25 *мл* конц. HNO_3, получено 5 *г* VIII, т. пл. 202—203° (из разб. CH_3COOH). Нагреванием взвеси 2 *г* VIII и 3 *г* NH_4Cl в 200 *мл* спирта с водн. р-ром Na_2S получают 1,7 *г* IX, т. пл. 161° (из сп., возгонка), при нагревании с конц. HCl (5 час., 200°) превращается в 2,1,4(?)-аминооксиметоксифлуоренон. К диазораствору (2 *г* IX, 100 *мл* воды, 12 *мл* конц. H_2SO_4, 0,7 *г* $NaNO_2$) прибавляют еще $NaNO_2$, фильтрат и 250 *мл* 5%-ного $CuSO_4$, нагревают при 80°, выделено 0,2 *г* X, т. пл. 205—206° (из сп.). Нагревают 4,4 *г* XI, 20 *мл* 47%-ной HBr и 5 *мл* CH_3COOH 7 час., получено 3,55 *г* XII, т. пл. 237—238° (из разб. сп.). Из 0,4 *г* XII и 8 *мл* XIX получено 0,43 *г* 2,3-диацетоксифлуоренона, т. пл. 169—170° (из сп.), который при р-ции с $(C_6H_5)_2CCl_2$ превращается в 2,3-бензгидрилидендиоксифлуоренон, т. пл. 172—173° (из сп.). При нитровании 10 *г* XI (подобно V) получено 4 *г* XIII, т. пл. 237—239° (возгонка); XIV, выход 0,8 *г* из 1,2 *г* XIII, т. пл. 207—209°. При р-ции 1 *г* $C_2H_5OOCCH_2COCl$ в 15 *мл* $CHCl_3$ с 0,3 *г* XIV в 75 *мл* $CHCl_3$ образуется 4(?)-карбэтоксиацетамидо-2,3-диметоксифлуоренон, т. пл. 299—300° (из сп.). Диазораствор (из 2 *г* XIV в 200 *мл* воды и 15 *мл* конц. HCl) и 300 *мл* 10%-ного р-ра $CuSO_4$ нагревают (85°, 24 часа) и выделяют XV, т. пл. 191—192° (из сп.). К C_6H_5MgBr (из 145 *г* C_6H_5Br) прибавляют 124 *г* $CdCl_2$ и 65 *г* 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2COCl$, получено 47 *г* XVI, т. пл. 78—79° (из эф. при —75° после хроматографирования на Al_2O_3), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 200—202°; при подкислении щел. экстракта и Cd-соли при получении XVI выделяется 7,8 *г* 4-окси-3,5(?)-диметоксибензофенона, т. пл. 124—126° (из эф.-лигр.), который р-цией с XIX превращен в 4-ацетоксидиметоксибензофенон, т. пл. 188—189° (из сп.). Из смеси 0,5 *г* I и 0,22 *мл* XVII в 150 *мл* толуола (3 дня, ~20°) после упаривания в вакууме и прибавления лигроина получен XVIII, т. пл. 159—161° (из сп.). Я. К.

43143. **Синтез 8-окси-2-кето-5-метокси-4а-метил-2,3,4,4а,9,10-гексагидрофенантрена.** Ньюхолл, Гаррис, Холли, Джонстон, Рихтер, Уолтон, Вильсон, Фолкерс (Synthesis of 8-hydroxy-2-keto-5-methoxy-4a-methyl-2,3,4,4a, 9, 10-hexahydrophenanthrene. Newhall William F., Harris Stanton A., Holly Frederick W., Johnston Eileen L., Richter John W., Walton Edward, Wilson Andrew N., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5646—5652 (англ.)

С целью получения возможного промежуточного в-ва для синтеза 11-кетостероидов синтезирован 8-окси-2-кето-5-метокси-4а-метил - 2,3,4,4а,9,10 - гексагидрофенантрен (I), исходя из *n*-$CH_3OC_6H_4OCH_3$ (II). Из II и янтарного ангидрида (III) получена с частичным деметилированием β-(2-окси-5-метоксибензоил)-пропионовая к-та (IV), восстановленная в γ-(2-окси-5-метоксифенил)-масляную к-ту (V), которая циклизована в 5-окси-8-метокситетралон-1 (VI). При прибавлении р-ра CH_3MgJ к VI с последующей дегидратацией образовался 4-метокси-5-метил-7,8-дигидронафтол-1 (VII). Смешение реагентов в обратном порядке или применение 5-бензокси-8-метокситетралона-1 (VIII) вместо VI оказались безуспешными. Из VII действием OsO_4 с дальнейшим гидролизом получен 1,2,5,-триокси-8-метокси-1-метилтетралин (IX), превращенный затем в 5-окси-8-метокси-1-метилтетралон-2 (X), полученный также гидролизом смеси *цис-* и *транс-*1,2,5-триацетокси-8-метокси-1-метилтетралина (XI), образовавшейся окислением продукта ацетилирования VII Pb_3O_4. При окислении надфталевой или надбензойной к-той VII и его ацетат (XII) превращаются в X с худшими выходами. Конденсацией X с иодметилатом 4-диэтиламинобутанона-2 (XIII) получен I с промежуточным образованием 5-окси-8-метокси-1-метил-(3-кетобутил)-тетралона-2 (XIV). Аналогично, из 5-бензокси-8-метокси-1-метилтетралона-2 (XV) получен 8-бензокси-2-кето-5-метокси-4а-метил - 2,3,4,4а,9,10 -гексагидрофенантрен (XVI). Вместо XIII в этой р-ции можно применить метилвинилкетон (XVII) и тетрагидропи

ранильное производное **X** с последующей обработкой к-той. Строение **I** доказано метилированием в известный 5,8-диметокси-2-кето-4а-метил-2,3,4,4а,9,10-гексагидрофенантрен (**XVIII**). К 2,32 моля **II**, 2,4 моля **III** в 2 *л* $C_6H_5NO_2$ прибавлено 4,81 моля $AlCl_3$ при т-ре $<35°$; после нагревания (3 часа, 60°) масса вылита в смесь конц. HCl со льдом и р-ритель отогнан с паром; выделена **IV**, выход 51%, т. пл. 145—146° (из этилацетата). Гидрированием водн. р-ра 1,8 моля К-соли **IV** с 50 *г* Cu — Cr_2O_3 (160—180°, 240 *ат* H_2) получена **V**, выход 71%, т. кип. 170—178°/0,1 *мм*, т. пл. 66—67° (из петр. эф.). Р-р 1,24 моля **V** в 300 *мл* воды и 940 *мл* конц. H_2SO_4 нагревали (1 час, 98°) и вылили в 8 *л* воды при 0°; отделен **VI**, выход 82%, т. пл. 169—171° (из бзл.-CH_3OH). Эфирный р-р CH_3MgJ (из 1,25 моля CH_3J) медленно прибавляли к холодному р-ру 0,25 моля **VI** в 400 *мл* пиридина; после прибавления 750 *мл* эфира перемешивали 18 час. при 20°; выделен **VII**, выход 72%, т. кип. 115—130°/0,1 *мм*, т. пл. 85—86° (из петр. эф.); **XII**, т. пл. 59—60° (из водн. сп.). При обратном порядке прибавления компонентов образовался 5,8-диокситетралон-1, выход 30—40%, т. пл. 178—180° (из водн. CH_3OH). К р-ру 0,026 моля **VII** в 50 *мл* эфира прибавлен р-р 0,028 моля OsO_4 в 100 *мл* эфира; через 18 час. осадок отделен, растворен в 250 *мл* спирта, добавлен р-р 29 *г* Na_2SO_3 в 250 *мл* воды и смесь кипятили 2 часа; получен **IX**, выход 64%, т. пл. 147—148 (из хлф.-петр. эф.). Р-р 35 *г* **IX** в 135 *мл* воды, 70 *мл* спирта и 20 *мл* конц. H_2SO_4 нагревали (1 час, 100°) и добавили 60 *мл* воды; выделился **X**, выход 93%, т. пл. 142—143° (из водн. сп.). Смесь 200 *г* **VII**, 2 *г* CH_3COONa и 200 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятили 1 час, добавили 1200 *мл* лед. CH_3COOH и 720 *г* Pb_3O_4 (57—59°); после удаления части р-рителя в вакууме и разбавления водой **XI** извлечен $CHCl_3$, выход 53%, т. пл. $<140°$ (смесь *цис*- и *транс*-изомеров с т. пл. 161—162° и 174—175° (из сп.)). При нагревании **XI**, аналогично **IX**, с водно-спирт. H_2SO_4 получен **X** с выходом 98%. К р-ру **XIII** (из 380 *мл* амина) и 400 *г* **X** в 3 *л* спирта в N_2 прибавили за 2 часа при 5—10° р-р 436 *г* KOH в 3 *л* воды, смесь кипятили 30 мин; получен **I**, выход 53%, т. пл. 181—183° (из CH_3OH); ацетат, т. пл. 120—121° (из хлф.). При проведении р-ции с спирт. р-ром C_2H_5OK и без нагревания выделен **XIV** (выход 40%, т. пл. 208—209° (из хлф.)), из которого кипячением со смесью CH_3COOH и конц. HCl получен **I** с выходом 47%. К р-ру 0,079 моля **X** и 0,087 моля $C_6H_5CH_2Br$ (**XIX**) в 50 *мл* CH_3OH при кипячении прибавлен р-р 0,091 моля CH_3ONa в 50 *мл* CH_3OH; получен **XV**, выход 69%, т. пл. 81—82° (из CH_3OH). Аналогично **X**, из 0,015 моля **XV** и **XIII** образовался **XVI**, выход 3,8 *г*, т. кип. 200—215° (т-ра бани)/0,01 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 208—210° (из этилацетата). **XVI** получен также из **I** и **XIX**. Смесь 0,49 моля **X**, 150 *мл* дигидропирана и 4 капель конц. HCl нагревали 45 мин; после отгонки р-рителя в вакууме к остатку в 400 *мл* спирта прибавлен р-р 28 *г* $(CH_3)_3(C_6H_5CH_2)NOH$ в 400 *мл* спирта и затем (N_2, 0°, 1 час) р-р 40 *мл* **XVII** в 400 *мл* спирта; через 1 час смесь нагревают 30 мин., подкисляют 4 н. H_2SO_4, снова нагревают 1 час и разбавляют водой; получен **I**, выход 51%. Нагреванием с $C_5H_5N \cdot HCl$(5 час., 155°) **I** превращен в 5,8-диокси-2-кето-4а-метил-2,3,4,4а,9,10-гексагидрофенантрен (**XX**), т. пл. 248—250° (из бзл.-CH_3OH). **XX** синтезирован также из **X**: аналогично **I**, действием $C_5H_5N \cdot HCl$, **X** превращен в 5,8-диокси-1-метилтетралон-2 (**XXI**) (выход 22%, т. пл. 142—143° (из дихлорэтана)), из 0,066 моля которого получено 0,064 моля неочищ. 5,8-ди-(2-тетрагидропиранил)-1-метилтетралона-2. Р-р последнего в 200 *мл* спирта прибавлен к 0,064 моля **XIII** и обработан далее, как описано для **X**; выделено 26,2 *г* неочищ. 5,8-ди-(2-тетрагидропиранил)-2-кето-4а-метил-2,3,4,4а,9,10-гексагидрофенантрена; обработкой этого в-ва в спирте 8 каплями конц. HCl и 8 каплями воды (16 час., 20°) получен **XX** с выходом 40%. Смесь 20 *мг* **I**, 1,5 *мл* 2,5 н. NaOH и 2 капель $(CH_3)_2SO_4$ перемешивали (30 мин., 20° и 15 мин., 60°), выделен **XVIII**, т. пл. 120—120,5° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 218—220°. Аналогично получению **XV**, при действии **XIX** из **VI** образовался **VIII**, выход 93%, т. пл. 116,5—117,5° (из бзл.), из **XXI** — 5,8-дибензокси-1-метилтетралон-2, т. кип. 230±10°/0,005—0,1 *мм*, т. пл. ~—20°, а из **VII** — 1-бензокси-4-метокси-5-метил-7,8-дигидронафталин (**XXII**), т. кип. 149—152°/0,1 *мм*, т. пл. 53,5—54,5° (из сп.). К р-ру 0,025 моля **XXII** в 100 *мл* $CHCl_3$ при —20° добавлен р-р 0,031 моля C_6H_5COOOH в 60 *мл* $CHCl_3$; после обычной обработки и хроматографирования на Al_2O_3 выделено 23% 1,2-дибензоилокси-5-бензокси-8-метокси-1-метилтетралина, т. пл. 154,5—155,5° (из бзл.-петр. эф.), из которого кипячением (25 мин.) с водно-спирт. H_2SO_4 получен 5-бензокси-8-метокси-1-метилтетралон-2, т. пл. 80,5—81° (из водн. сп.). А. Б.

43144. Неожиданное образование 9,10-диметилантрацена. Бернер, Грамстад, Вистер (An unexpected formation of 9,10-dimethylanthracene. Berner Endre, Gramstad Thor, Vister Thor), Acta chem. scand., 1953, 7, № 9, 1255—1260 (англ.)

При действии $ClCH_2COOC_2H_5$ (**I**) или лучше $ClCOOC_2H_5$ на C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ образуется 9,10-диметилантрацен (**II**). Механизм р-ции предположительно заключается в алкилировании C_6H_6 в *о*-диэтилбензол, который реагирует с C_6H_6 с выделением 2 молей H_2 и образованием 9,10-диметил-9,10-дигидроантрацена (**III**), легко отщепляющего H_2 и превращающегося в **II**. В подтверждение этой схемы из *о*-ксилола, C_6H_6 и $AlCl_3$ получено небольшое кол-во антрацена. При действии Br_2 на **II** или **III** образуется ω, ω'-дибром-9,10-диметилантрацен (**IV**), строение которого подтверждается получением антрахинона при окислении как **II**, так и **IV**, а также получением аддуктов (**V**—**VI**) из **II** или **IV** с 1 молем малеинового ангидрида (**VII**). Из $ClCH_2COOC_3H_7$ (**VIII**) и C_6H_6 получен 9,9,10,10-тетраметил-9,10-дигидроантрацен (**IX**) вероятно вследствие изомеризации $C_3H_7^+$ в *изо*-$C_3H_7^+$ в процессе р-ции. 200 *г* C_6H_6, 20 *г* **I** и 60 *г* $AlCl_3$ нагревают 3 дня, после гидролиза и отгонки C_6H_6 из остатка выделено 2 *г* **II**, т. пл. 181° (из CH_3OH) (пикрат, т. пл. 172—174°), и *м*-диэтилбензол. Из 0,69 *г* **II** и Br_2 в CCl_4 получено 0,98 *г* **IV**, т. разл. ~300° (из хлф.). К спирт. р-ру 1 *г* **II** прибавляют амальгаму Na, смесь нагревают с добавлением конц. HCl, выделено 0,93 *г* **III**, т. пл. 90° (из разб. CH_3OH). Аналогично **II** из 30 *г* **VIII**, 300 *г* C_6H_6 и 90 *г* $AlCl_3$ получено масло, перегонкой которого выделены диизопропилбензол и 0,31 *г* **IX**, т. пл. 159° (из сп.). К 0,27 *г* **II** в 40 *мл* C_6H_6 прибавляют 0,60 *г* **VII**, смесь кипятят 15 мин. и выделяют 0,32 *г* **V**, т. пл. 333° (из бзл.); аналогично получен **VI**, выход колич. Я. К.

43145. Реакции с γ-валеролактоном по Фриделю—Крафтсу. III. Синтез тетраметилфенантрена. Мосби (Friedel-Crafts reactions with γ-valerolactone. III. Synthesis of a tetramethylphenanthrene. Mosby William L.), J. Organ. Chem., 1954, 19, № 3, 294—304 (англ.)

При присоединении 2 молей γ-валеролактона (**I**) к *п*-ксилолу (**II**) образуется одна дикарбоновая к-та, которой предположительно приписано строение *п*-ксилол-2,5-*бис*-(γ-метилмасляной) к-ты (**III**). Внутримолекулярнсе ацилирование **III** ведет к 1,5-диоксо-4,8,9,10-тетраметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацену (**IV**). Аналогично из **I** и *о*-крезола получена дикарбо-

новая к-та, превращенная в 1,8-диоксо-4,5,9,10-тетраметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрофенантрен (V). При восстановлении V образуется 1,8-диоксипроизводное (VI), из которого после дегидратации и дегидрирования получен 4,5,9,10-тетраметилфенантрен (VII). К 1 молю II в 350 *мл* хлорбензола постепенно прибавляют 2 моля I и 2,1 моля $AlCl_3$, смесь нагревают 15 мин., после гидролиза отделяют рыхлую твердую массу, которую растворяют в избытке р-ра KOH; из остатка после перегонки с паром отделяют при pH 7 соли Al и из подкисленного фильтрата выделяют III, выход 15,1%, т. кип. 200—235°/0,5—1 *мм*, при 200,6—202° (из CH_3COOH) превращается в мезоморфные жидкие кристаллы. К 250 *г* полифосфорной к-ты (100°) прибавляют 8,8 *г* III, нагревают за 15 мин. до 145°, получен IV, выход 63%, т. пл. 223,5—225° (из толуола); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 313°. Аналогично получен V, выход 69,1 *г* (из фракции с т. кип. 135—190°/0,25 *мм*), т. пл. 188,6—189,6° (из сп. и затем ксилола); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 276,5—277°. К р-ру 2 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* эфира прибавляют постепенно 13,5 *г* V в 300 *мл* ксилола, получено 8,5 *г* VI, т. пл. 113,5—114,5° (из C_6H_{12}). 4 *г* VI и немного J_2 нагревают до прекращения выделения воды, отгоняют в вакууме 2,6 *г* масла, к которому прибавляют 0,5 *г* 10%-ного Pd/C и нагревают 3 часа при 325°, извлекают C_6H_6 VII, выход 11,7%, т. пл. 85,8—86,4; пикрат, т. пл. 164—165° (из CH_3OH); тринитрофлуореноновое производное, т. пл. 185—185,5° (из бзл.). Приведены УФ-спектры IV, V, VII, 9,10-, 4,5-диметил- и 1,4,5-триметилфенантренов, ИК-спектры IV, V, VI и фенантрена, 9, 10- и 4,5-диметилфенантренов. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 30570. В. С.

43146. Новый синтез 2-метилхризена. Гайнд, Вашишт, Мукхерджи (A new synthesis of 2-methyl chrysene. Gaind V. S., Vashisht M. L., Mukherji S. M.), Current Sci., 1955, **24**, № 11, 373—374 (англ.)

Осуществлен синтез 2-метилхризена (I) следующим образом: из β-тетралона и $CH_2{=}CHCH_2J$ в присутствии NH_2Na получен 1-аллилтетралон-2 (выход 61%, т. кип. 140—145°/5 *мм*), который реагирует с C_6H_6 (+$AlCl_3$, 5—0°) с образованием 1-[β-метил-β-(фенил)-этил]-тетралон-2 (II), выход 56%, т. кип. 240—245°/6 *мм*. Восстановлением II (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ в $(CH_3)_2CHOH$ получен 1-[β-метил-β-(фенил)-этил]-тетралол-2 (выход 72%, т. кип. 225—230°/5 *мм*), который при действии конц. H_2SO_4 циклизуется в 1,2,7,8,15,16-гексагидро-2-метилхризен (выход 58%, т. кип. 220—225°/5 *мм*), превращающийся над 30%-ным Pd/C в I, выход 55%, т. кип. 215—220°/4 *мм*, т. пл. 160° (из петр. эф.), очищен через пикрат, т. пл. 169—170° (из бзл.-сп.). Я. К.

43147. Дегидроциклизация *o*-этил-, *o*-аллил- и *o*-изопропилфенолов. Корсон, Тифентал, Никкелс, Хейнцелман (Dehydrocyclization of *o*-ethyl-, *o*-allyl- and *o*-isopropylphenols. Corson B. B., Tiefenthal H. E., Nickels J. E., Heintzelman W. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5428—5429 (англ.)

Изучена р-ция дегидроциклизации *o*-этил-(I), *o*-аллил-(II) и *o*-изопропилфенола (III) над катализатором (15% Cr_2O_3 + 85% Al_2O_3). Применение в качестве разбавителя водяного пара позволяет увеличить выход основных продуктов р-ции: бензофурана (IV), 2-метил-(V) и 3-метилбензофурана (VI). Применение паров C_3H_6 также повышает выход IV, но несколько снижает выход VI. Пропускают *o*-замещ. фенол (без разбавителя, с паром или C_3H_8, 10 молей на 1 моль) над катализатором (время контакта 1 сек., т-ра 600°), растворяют катализат в 500 *мл* эфира, экстрагируют 10%-ным р-ром NaOH (700 *мл*) и из эфирного р-ра выделяют IV—VI. В водн. слой пропускают CO_2 при 0° до pH 8, экстрагируют эфиром и получают смесь фенолов. Из I получены: без разбавителя 16%, с паром — 48%, с C_3H_3 — 21% IV, т. кип. 67,5°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,5635, d_4^{25} 1,0935; пикрат, т. пл. 103—105°; дибромид, т. пл. 86—87°; из II—IV, выход без разбавителя 16%, с паром —5%, и V, выход без разбавителя 31%, с паром 48%, т. кип. 192°/744 *мм*, $n^{25}D$ 1,5460, d_4^{25} 1,0424; пикрат, т. пл. 76—77°; из III—IV, выход 2, 3, 1% соответственно, и VI, выход 12, 54, 7% соответственно, т. кип. 86°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,5533, d_4^{25} 1,0568; пикрат, т. пл. 79—80°. Б. Ж.

43148. Реакция между фурфуролом и тиофенолом. Акаси, Ханабуса, Ода (フルフラールとチオフェノールとの反應. 明石博吉, 英哲, 小田良平), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 9, 717—718 (япон.)

1 моль фурфурола и 1 моль тиофенола в CCl_4 при кипении в атмосфере CO_2 обрабатывают $(C_4H_5CO)_2O_2$. При перегонке потемневшей жидкости в вакууме получают непрореагировавшие исходные соединения и желтое масло, выход 17,9%, т. кип. 175—178°/10 *мм*, повторной перегонкой которого получены бесцветные иглы с т. пл. 45—46°. Мол. вес (криоскопически в C_6H_6) 198. Исследование строения показало, что это соединение является фениловым эфиром 2-фурантиолкарбоновой к-ты.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 11, 7544. Katsuya Jnouye.

43149. Синтез производных фурана. IX. Нитрование некоторых производных фурана. Сайкати, Кимура, Хосида (フラン誘導體の合成研究. 第9報. フラン誘導體の硝化反應に就いて. 西海枝東雄, 木村隆一, 星田晴彦), 藥學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 10, 1132—1136 (япон.)

Разработаны оптимальные условия нитрования фурфуролдиацетата (I), этилового эфира пирослизевой к-ты (II), фурфурилацетата (III) и 2-фурилакриловой к-ты (IV) до соответствующих 5-нитропроизводных с применением нитрующей смеси HNO_3 (*d* 1,44) (V) + +$(CH_3CO)_2O$ (VI). В отсутствие катализаторов максим. выход 5-нитрофурфуролдиацетата (VII) (73,5%) достигается при действии на 40 *г* I нитрующей смеси состава 50,4 *г* V + 194 *г* VI при —5—7°; в присутствии 0,5 *г* H_2SO_4 (*d* 1,84) при —10° (3 часа) выход увеличивается до 78,5%. Небольшой каталитич. эффект на процесс нитрования I оказывают $SnCl_2$ и P_2O_5, значительно повышает выход добавление *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, не оказывают действия H_3BO_3 и $(COOH)_2$. Максим. выход этилового эфира 5-нитропирослизевой к-ты (VIII) (72%) достигается при действии на 50 *г* II смеси 12,5 *г* V и 7,5 *г* VI при —10° (2 часа) в присутствии 0,5 *г* P_2O_5 или 0,5 *г* H_3PO_4. Добавка 0,1 *г* H_2SO_4 также несколько увеличивает выход VII. 5-Нитро-2-фурфурилацетат (IX) образуется с выходом 78% при нитровании III смесью 8,7 *г* V и 10,2 *г* VI при —25° (1 час.) в присутствии 0,5 *г* H_3PO_4; в присутствии 0,1 *г* H_2SO_4 выход IX составляет 62%; прибавление *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ не увеличивает выхода IX. IV нитруется до 5-нитрофурилакриловой к-ты при —10° (1 час) смесью 8,8 *г* V и 14,2 *г* VI с выходом 54%; добавление H_2SO_4, *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и H_3PO_4 существенно не изменяет выхода. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 34468. Л. Я.

43150. Синтез производных фурана. X. Синтез производных 2-(5-нитрофурил)-серина. Сайкати, Хосида (フラン誘導體の合成研究. 第10報. 西海枝東雄, 星田晴彦), 藥學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 4, 404—408 (япон.; рез. англ.)

В продолжение прошлых работ (сообщение IX см. пред. реф.) конденсацией 5-нитрофурфурола (I) с этиловым эфиром глицина (II) получен этиловый эфир DL-β-[2-(5'-нитрофурил]-серина (III) по схеме: RCHO + II → RCH(OH)NHCH$_2$COOC$_2$H$_5$ → RCH = NCH$_2$COOC$_2$H$_5$ $\xrightarrow{RCHO}$ RCH(OH)CH(COOC$_2$H$_5$)N = CHR $\xrightarrow{HCl}$ RCH(OH)CH(COOC$_2$H$_5$)NH$_2$·HCl (где R = =5-нитрофурил-2). В соответствии с литературными аналогиями для III принята *эритро*-конфигурация. Ацилированием III различными хлорангидридами приготовлен ряд N-ацильных производных. К охлажд. р-ру 3,3 *г* I в 7 *мл* метанола за 5 мин. прибавлен II (выделен из 10 *г* хлоргидрата обработкой эфир. р-ра при —10° смесью NaOH-вода, 2,8 : 10 и K$_2$CO$_3$-вода, 6 : 18, выход 67%, т. кип. 49°/18 *мм*), на другой день осадок обработан насыщ. метанольным р-ром HCl, добавлено немного эфира, получено 0,9 *г* хлоргидрата III, т. пл. 175° (разл.). К 0,28 *г* хлоргидрата III в 3—4 *мл* воды прибавлено по каплям 0,08 *г* CH$_3$COCl в CHCl$_3$, добавлено до щел. р-ции Na$_2$CO$_3$, прибавлен эфир и вода, из органич. слоя после удаления р-рителей выделено 0,16 *г* этилового эфира N-ацетил-*эритро*-DL-β-[2-(5-нитрофурил)]-серина, т. пл. 89° (из петр. эф.). Аналогично из 0,28 *г* хлоргидрата III получено 0,28 *г* N-бензоил-III, т. пл. 115—117° (из бзл.); 0,29 *г* N-(*n*-нитробензоил)-III, т. пл. 96—97° (из метанола); 0,27 *г* N-(*n*-хлорбензоил)-III, т. пл. 85—86° (из бзл.); 0,12 *г* N-(2,4-дихлорбензоил)-III, т. пл. 229° (очищен хроматографией на Al$_2$O$_3$); 0,3 *г* N-циннамоил-III, т. пл. 114—115° (из бзл.); 0,26 *г* N-фуроил-III, т. пл. 122° (из этилацетата-бзл.; 1 : 1); 0,29 *г* N-[2-(5-нитрофуроил)]-III, т. пл. 141° (из метанола); 0,26 *г* N-фурилакрилоил-III, т. пл. 188° (из метанола-бзл.) и 0,28 *г* N-[2-(5-нитрофурил)]-акрилоил-III, т. пл. 188° (из метанола-бзл.)

Л. Я.

43151. Синтез производных фурана. XI. Этиловые эфиры O, N- диацетил-DL—*трео* -β-[2-(5-нитро)-фурил]-серина. Сайкати, Хосида (フラン誘導體の合成研究. 第 11 報. O,N-Diacyl-DL-*threo* β-[2-(5-nitro)-furil]-serine Ethyl Esters. 西海枝東雄. 星田晴彦). 藥學雜誌 Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 3, 239—244 (япон.; рез. англ.)

Действием SOCl$_2$ этиловый эфир N-бензоил-DL-*эритро*-β-[2-(5-нитро)-фурил]-серина (6 *г*), т. пл. 117° (O,N-дибензоильное производное, т. пл. 145°), превращают в хлоргидрат этилового эфира O-бензоил-DL-*трео*- [2-(5-нитро)-фурил]-серина (I — основание), выход 3,9 *г*, т. пл. 175° (разл.), с промежуточным образованием оксазолинового кольца и миграцией C$_6$H$_5$CO-группы от N к O. При р-ции 0,34 *г* хлоргидрата I с 0,14 *г* C$_6$H$_5$COCl, 0,17 *г* *n*-ClC$_6$H$_4$COCl или 0,16 *г* C$_6$H$_5$CH=CHCOCl получены N-ацилпроизводные I, выход и т-ра плавления соответственно 0,3 *г*, 122—123°; 0,3 *г*, 146°, и 0,4 *г*, 135°. При р-ции 0,34 *г* I с хлорангидридами *n*-нитробензойной (0,18 *г*), 2,4-дихлорбензойной (II), фуранкарбоновой-2 (0,13 *г*), 5-нитрофуранкарбоновой-2 (0,17 *г*), 2-фурилакриловой (0,15 *г*) и 2-(5-нитро)-фурилакриловой (0,2 *г*) к-т не образуются N-ацилпроизводные I. При хроматографировании продуктов этих р-ций на Al$_2$O$_3$ получены соответственно этиловые эфиры α-(*n*-нитробензамидо)-, α-(2-фурамидо)-, α-[2(5-нитро)-фурамидо]-,α-(2-фурилакриламидо)-, α- [2-(5-нитро)-фурилакриламидо- и α-(2,4-дихлорбензамидо)-β-[2-(5-нитро)- фурил]-акриловой к-ты (III) (выходы в *г* и т. пл. в °С соответственно); 0,1, 215 (разл.); 0,17, 148—149; 0,16, 168; 0,12, 208; 0,14, 180;—,—. Из III получают этиловый эфир O-бензоил-N-2,4-дихлорбензоил-DL-*трео*-β- [2-(5-нитро)-фурил]- серина (IV), т. пл. 110—111°. Из 0,25 *г* хлоргидрата DL-*эритро*-β-[2-(5-нитро)-фурил]-серина и 0,2 *г* II синтезируют этиловый эфир N-2,4-дихлорбензоил-DL-*эритро*-β-[2-(5-нитро)-фурил]-серина (V), т. пл. 68—72°. При хроматографировании на Al$_2$O$_3$ IV и V дают этиловый эфир N-2,4-дихлорбензоил-β-[2-(5-нитро)-фурил]-акриловой к-ты, т. пл. 229°. Снятые ИК-спектры *эритро*- и *трео*-соединений значительно отличаются в области 10 μ.

Т. А.

43152. Синтезы производных фурана. XII, XIII, XIV. Изучение диацетата нитроацетина, образующегося при нитровании диацетата фурфурола (1,2,3). Кимура (フラン誘導體の合成研究. 第12報. 第13報. 第14報. 木村隆一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 4, 424—426; 427—429; № 10, 1175—1178 (япон.; рез. англ.)

Сообщение XII (*1*). При нитровании диацетата фурфурола с помощью HNO$_3$ и (CH$_3$CO)$_2$O в виде промежуточных продуктов образуются α-, β- и γ-нитроацетиндиацетаты, т. пл. в °С соответственно 114,5—115,5, 106—107 и 105—105,5. При обработке этих в-в слабыми неорганич. основаниями, напр. CH$_3$COONa, получают диацетат 5-нитрофурфурола, выход до 95%.

Сообщение XIII (*2*). При изучении ранее полученных (см. сообщение XII) веществ α- β- и γ-нитроацетиндиацетатов (I, II и III) установлено, что I и II диморфны, структура III отчасти отличается от структуры I и II. Приведены кривые УФ-спектров поглощения: для I и II $\lambda_{макс}$ 2890 A (lg ε 1,95), для III $\lambda_{макс}$ 2645 A (lg ε 2,11), а также снимки в X-лучах и снимки кристаллов под микроскопом.

Т. А.

Сообщение XIV (*3*). Показано, что диацетат β-нитроацетина CH$_3$COOC(NO$_2$)=CHCH=C(OH)CH(OCOCH$_3$)$_2$ не реагирует как енол или кетон и распадается при гидролизе на малеиновую, уксусную и азотистую к-ты; поэтому ему приписано строение диацетата 5-нитро-2-ацетокси - 2,5 - дигидрофурфурола (CH$_3$COO)$_2$CHC - (OCOCH$_3$)CH = CHCH(NO$_2$)O, что подтверждается исследованием его ИК-спектра.

Д. В.

43153. Поиски физиологически активных соединений. Часть I. Синтез 7-амино- и 7-галогено-4-метил-3-фенилкумаринов. Субба-Рао, Сундарамуртхи (Search for physiologically active compounds. Part I. Synthesis of 7-amino and 7-halo-4-methyl-3-phenyl coumarins. Subba Rao N. V., Sundaramurthy V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A 42**, № 5, 249—251 (англ.)

Для сравнения с иными физиологич. активными производными кумарина были впервые синтезированы 7-амино-(I) и 7-галогено-4-метил-3-фенилкумарины (II). II оказались сильно токсичны для рыб, тогда как действие I значительно слабее. Конденсацией *n*-ацетамино-*o*-оксиацетофенона (III) с C$_6$H$_5$COONa (IV) и (CH$_3$CO)$_2$O получен 7-ацетамино-4-метил-3-фенилкумарин (V), гидролиз которого приводит к I. Из I р-цией Зандмайера получены II — 7-хлор-(IIа), 7-бром-(IIб) и 7-иод-(IIв). 4 *г* III, 8 *г* IV и 50 *мл* (CH$_3$CO)$_2$O нагревают 30 мин. при 120° и 4 часа при 180°, выливают в воду и получают V, выход 2,5 *г*, т. пл. 266° (из лед. CH$_3$COOH). 4 *г* V кипятят 2 часа в 100 *мл* смеси HCl (к-та): C$_2$H$_5$OH, 1 : 2, получают I, выход 3 *г*, т. пл. 280° (из сп.). 0,5 *г* I в 5 н. H$_2$SO$_4$ диазотируют, полученный р-р приливают к р-ру Cu$_2$Cl$_2$ в конц. HCl, нагревают при 60° до конца р-ции и выделяют IIа, выход 0,4 *г*, т. пл. 137° (из сп.). Аналогично получены IIб, выход 0,4 *г*, т. пл. 129° (из сп.), и IIв, выход 0,5 *г*, т. пл. 142° (из сп.).

И. Л.

43154. О некоторых вопросах химии «флавоноидов». Богнар (A «flavonoid» — ok kémiájának néhány

kerdeseröl. Bognár Rezsö), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, **6**, № 1—2, 227—236 (венг.) Обзор. Библ. 23 назв. Г. В.

43155. Синтез флавандиолов-3,4. Джоши, Кулкарни (Synthesis of flavan-3 : 4-diols. Joshi C. G., Kulkarni A. B.), Chemistry and Industry, 1954, № 46, 1421 (англ.)

Описано восстановление флаванонов в соответствующие флаванолы действием $LiAlH_4$. 4′-Метокси-6-метилфлаванон (т. пл. 110°) дает 4′-метокси-6-метилфлаванол-4 (т. пл. 138°); восстановление кверцетина осуществить не удалось. Восстановление 3-окси-4′-метокси-6-метилфлаванона (т. пл. 160°) дает смесь двух 4′-метокси-6-метилфлавандиолов-3,4 (**I** и **II**), которые, по мнению авторов, являются *цис*- и *транс*-изомерами. **I**, т. пл. 193°; диацетат, т. пл. 98°; **II**, т. пл. 169°, диацетат, т. пл. 98°. При нагревании до 120° со смесью изопропилового спирта и 3 н. HCl (5 : 1) в запаянной трубке или на воздухе **I** дает желтую, а **II** коричневую окраски. Так как ни одна из этих окрасок не характерна для лейкооснований антоцианидина (ЛА), ставятся под сомнение ранее высказанные предположения (см. РЖХим, 1956, 29182) о том, что природные ЛА являются производными флавандиола-3,4. В. В.

43156. Синтез флаванонов. VI. Синтез 3′- и 4′-нитрофлаванонов. Фудзисэ, Фудзии, Маэда, Такаги, Накамура(フラバノン類の合成. 第6報. 3′及び4′ニトロフラバノンの合成. 藤瀬新一郎, 藤居良助, 前田壽弘, 高木邦彦, 中村昇太郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, 827—829 (япон.)

8 *г* 50%-ного NaOH добавляют при 35° к 4 *г* *о*-HOC_6H_4-$COCH_3$ (**I**) и 4 *г* *м*-$NO_2C_6H_4CHO$ в 50 *мл* спирта, р-р нейтрализуют 15%-ной HCl и получают 1,3 *г* 2′-окси-3-нитрохалкона (**II**), т. пл. 164—165°. Из маточного р-ра выделяют 2 *г* *м*-[*о*-$HOC_6H_4COCH_2CH(OH)$] $C_6H_4NO_2$ (**III**), т. пл. 127—129°. 2,15 *г* **III**, 10 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 2,15 *г* CH_3COONa нагревают 45 мин. на водяной бане, выливают в воду и получают 2 *г* 2′-ацетокси-3-нитрохалкона, т. пл. 116—117° (из сп.). Последний получен также и из **II**. 1 *г* **II** и 0,14; 0,3 или 1 *г* *d*-камфорсульфоновой к-ты (**IV**) в 70 *мл* спирта нагревают в запаянной трубке при 130° в течение 45, 30 или 15 час; получают 0,5 *г* оптически неактивного 3′-нитрофлаванона, с т. пл. 142° (из CH_3OH) (J. Chem. Soc., 1951, **72,** 1073). Восстановлением 0,9 *г* **III** в 40 *мл* спирта кипячением с 4,5 *г* $SnCl_2$ и 30 *мл* конц. HCl получают 0,2 *г* 2′-окси-3-аминохалкона, т. пл. 143—144° (из CH_3OH). Аналогично из **I** и *n*-$NO_2C_6H_4CHO$ получен 2′-окси-4-нитрохалкон (**V**), т. пл. 209° и *n*-[*о*-$HOC_6H_4COCH_2CH(OH)$]C_6H_4-NO_2, т. пл. 156°; последний дает **V** при кипячении с HCl; 2′-ацетокси-4-нитрохалкон, т. пл. 126°. **V** в присутствии **IV** дает неактивный 4′-нитрофлаванон, т. пл. 166—167°. Из **I** и *n*-$C_6H_5CONHC_6H_4CHO$ получен 2′-окси-4-бензамидохалкон, т. пл. 206,5—207° (из сп.), который в присутствии **IV** превращен в неактивный 4′-бензамидофлаванон, т. пл. 194°.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 3952. O. Sumamura

43157. Синтез флаванонов. VII. Синтез некоторых 4′-диметиламинофлаванонов. Фудзисэ, Отомо(フラバノン類の合成.第7報. 4′ジメチルアミノフラバノン類の合成. 藤瀬新一郎, 大友義郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. 1953, **74,** № 11, 899—900 (япон.)

5 *г* 2-$HOC_6H_4COCH_3$ и 5 *г* *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ в 50 *мл* спирта и 20 *мл* 50%-ного NaOH нагревают отдельно до 70—75°, смешивают, оставляют на 5 мин. при 75°, на следующий день нейтрализуют HCl и получают 4,5 *г* 4-диметиламино-2′-оксихалкона (**I**), краснофиолетовые чешуйки, т. пл. 172—173° (из сп.). Аналогично получены следующие замещ. **I** (соединение, т. пл. в °C, % выхода, цвет): 4′-CH_3, 162—164, 15, красный; 4′,6′-диметил, 124—125°, 86, оранжево-красный; 4-OH, 198—199, 20, фиолетовый. 0,5 *г* **I** и 10 *мл* 80%-ного H_3PO_4 в 50 *мл* спирта нагревают 30 час., удаляют большую часть р-рителя, нейтрализуют содой и получают 0,3 *г* 4′-диметиламинофлаванона, желтые кристаллы, т. пл. 116—117° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 134°. Аналогично получены следующие бесцветные замещ. 4′-диметиламинофлаваноны из выше перечисленных халконов (соединение, т. пл. в °C, % выхода, т. пл. пикрата в °C): 7-CH_3, 172—173, 70, —; 5,7-диметил, 122—123, 70, 171—173; 7-OH, 193—194,50, 112—114. Циклизация халконов в присутствии *d*-камфорсульфоновой к-ты приводит только к оптически неактивным флаванонам.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 3952. O. Sumamura

43158. Синтез флавонолов из дибромидов *о*-окси- или *о*-ацетоксихалкона. III. Выделение промежуточного соединения. Маратхи (Synthesis of flavonols from *o*-hydroxy or *o*-acetoxy chalkone dibromides. III. Isolation of another intermediate compound. Marathey M. G.), Sci. and Culture, 1954, **19**, № 10, 516—517 (англ.)

При кипячении дибромида 2′-окси-5′-метил-4-метоксихалкона (**I**) с водн. ацетоном получена смесь 2′-окси-5′метил-4-метоксихалкона и (2-окси-5-метилфенил)-[α-бром-3-окси-β-(4-метоксифенил)-этил]-кетона (**II**), т. пл. 145°. При обработке р-ром Na_2CO_3 **II** превращается в 4′-метокси-6-метилдигидрофлавонол (**III**). Следовательно **II** и **III** являются промежуточными продуктами при получении 4′-метокси-6-метилфлавонола (**IV**) из **I**. При обработке щелочью **II** диспропорционируется, образуя **IV** и 4′-метокси-6-метилфлавонон. Аналогично при синтезе 4′-метокси-7-метилгидрофлавонола из дибромида 2′-окси-4-метоксихалкона выделен промежуточно образующийся (2′-окси-4-метилфенил)-[α-бром-β-окси-β-(4-метоксифенил)-этил]-кетон. Предыдущее сообщение см. Sci and Culture, 1952, **17**, 344. Е. К.

43159. Диоксоланоны. Сообщение 1. Синтез эфиров α-оксикислот. Гейлорд, Бензингер (Dioxolanones. I. Synthesis of ethers of α-hydroxy acids. Gaylord Norman G., Benzinger James R.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 12, 1991—1995 (англ.)

Исследована возможность синтеза эфиров α-оксикислот при р-ции $(CH_3)_3CMgCl$ (**I**) с соответствующими 1,3-диоксоланонами-4. При нагревании (3,25 часа, 80—90°) смеси 1 моля 85%-ной молочной к-ты (**II**), 1,5 моля бутанона-2, 3 *г* моногидрата *n*-толуолсульфокислоты в 100 *мл* C_6H_6 с последующим добавлением 10 *г* CH_3COONa и перегонкой получен 2,5-диметил-2-этил-1,3-диоксоланон-4 (**III**), выход 28%, т. кип. 50—51°/4 *мм*, $n^{23,5}D$ 1,4167, d_4^{24} 1,0140. В тех же условиях из 2 молей **II** и циклогексанона синтезирован 5-метил-2,2-пентаметилен-1,3-диоксаланон-4 (**IV**), выход 78%, т. кип. 84—86°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4565, d_4^{22} 1,0869. Попытка получить этим методом 2-фенил-5-метил-1,3-диоксоланон-4 и 5-метил-2-стирил-1,3-диоксоланон-4 взаимодействием **II** с C_6H_5CHO и коричным альдегидом были безуспешны. Из металлилового спирта и **II** синтезирован 2-изопропил-5- метил-1,3- диоксоланон-4 (**V**), выход 72% (Gaylord, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5316). При р-ции **V** с **I** получена 2-изобутоксипропионовая к-та (**VI**), выход 70%, т. кип. 97—99°/5 *мм*, 89°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4064, $d_4^{24,4}$ 0,9673, *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 54—55°. Из **III** и **I** получена 2-(1-метилпропокси)-пропионовая к-та, выход 70%, т. кип. 87—88,5°/4,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4199, d_4^{24} 0,9795, *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 43—110° (неочищ.). В таких

же условиях **IV** был превращен в 2-циклогексилоксипропионовую к-ту, выход 59—63%, $n^{25}D$ 1,4589, d_4^{22} 1,0493, *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 68—69°. При р-ции **V** с $LiAlH_4$ происходит расщепление группы —OCO— при воздействии смежной восстанавливающей группы с образованием изобутилового спирта и пропиленгликоля. Проведен прямой синтез **VI**: к р-ру $(CH_3)_2CHCH_2ONa$ (из 5,5 моля изобутилового спирта и 1,5 моля Na) прибавляют 64 *г* $CH_3CHClCOCl$ (1,5 часа), нагревают 5 час., добавляют 84 *г* 50%-ного KOH, кипятят 4,5 часа, отгоняют спирт, подкисляют, кипятят 1 час, выход **VI** 24,5%. И. М.

43160. Вещества спазмолитического действия. XIII. Азотсодержащие производные 1,3-диоксана. Блик, Шуман (Antispasmodics. XIII. Basic 1,3-dioxanes. Blicke F. F., Schumann E. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 5, 1226—1229 (англ.)

Синтезированы и испытаны на спазмолитич. активность азотсодержащие производные замещ. 5-метилдиоксанов (**Iа — л**) и (**IIа — ж**). Промежуточные бромиды (**IIIа — к**) получены конденсацией соответствующих альдегидов или кетонов с 2-метил-2-бромметил-1,3-пропандиолом (**IV**). Некоторые трудноаминируемые **III** превращены в соответствующие иодиды (**Vа — г**). Строение **Iа** доказано гидролизом 18%-ным р-ром HCl в 2-метил-2-пиперидинометил-1,3-пропандиол (**VI**), выделенный в виде *бис*-дифенилуретанового производного (**VIа**) и бензофенон (**VII**). **VI** синтезирован также конденсацией **IV** с пиперидином и превращен в **VIа**. Смесь 0,05 моля **IV**, 0,05 моля **VII**, 0,1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и 100 *мл* C_6H_6 кипятят 24 часа, удаляя образующуюся воду и из бензольного слоя выделяют **IIIа**, выход 73%, т. пл. 91—92° (из CH_3OH). 0,07 моля **IV**, 0,19 моля 40%-ного р-ра CH_2O и 7 *г* 85%-ной H_3PO_4 медленно перегоняют и получают **IIIб**, выход 40%, т. кип. 126—127°/68 *мм*. Смесь 0,07 моля **IV**, 0,14 моля CH_3CHO и 0,3 *г* PCl_5 оставляют на 24 часа, встряхивают со 100 *мл* C_6H_6 и 30 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3 и получают **IIIв**, выход 85%, т. кип. 64—66°/3 *мм*. При применении вместо CH_3CHO ацетона (72 часа, 20°) получают **IIIг**, выход 41%, т. кип. 73—74°/2 *мм*. Аналогично получают **III** (указаны выход в %, т. пл. или т. кип. в °С): **IIIд**, 90, 147—149°/3 *мм*; **IIIе**, 54, 100—102/3 *мм*; **IIIж**, 79, 126—128/3 *мм*; **IIIз**, 74, 115—116° (из сп.); **IIIи**, 47, 104—105 (из сп.), **IIIк**, 67, 135—136 (из сп.), и 2,2-пентаметилен-5-метил-5-бромметил-1,3-диоксан, 88, 112—113/3 *мм*. Смесь 0,17 моля **IIIа**, 1,7 моля NaJ и 0,9 *л* абс. спирта нагревают 48 час. при 100° и получают **Vа**, выход 87%, т. пл. 114—115° (из сп.); аналогично получают **Vб**, выход 96%, т. пл. 119—120° (из сп.); **Vв**, выход 73%, т. пл. 118—119° (из сп.); **Vг**, выход 97%, 124—125° (из сп.). Смесь 0,027 моля **IIIб**, 0,13 моля NaJ, 0,04 моля Na_2CO_3, 0,4 моля $(C_2H_5)_2NH$ и 55 *мл* абс. спирта нагревают 6 дней при 100° и получают **Iб**, выход 3,4 *г*, т. кип. 68—70°/3 *мм*; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 103—104° (из этилацетата); иодметилат (ИМ), т. пл. 155—156° (из *изо*-C_3H_7OH). Аналогично получают **I** (указаны т. кип. или т. пл. и т. пл. ХГ или ИМ в °С): **Iв**, 72—77/2 *мм*; ИМ, 115—117 (из абс. сп.-эф.); **Iг**, 71—72/3 *мм*; ИМ, 133—139 (из *изо*-C_3H_7OH); **Iд**, 144—146/3 *мм*; пикрат, 129—130; **Iе**, 108—111/4 *мм*; ИМ, 104—107 (из абс. сп.-эф.); **Iж**, 137—140/3 *мм*; ХГ, 124—126 (из *изо*-C_3H_7OH-(*изо*-$C_3H_7)_2O$); 2,2-пентаметилен-5-метил-5-диэтиламинометил-1,3-диоксан, 123—125/3 *мм*; ХГ, 146—147 (из этилацетата); ИМ, 109—111 (из ацетона-эф.); и **IIа**; ИМ, 195—196 (из ацетона-эф.). Смесь 0,051 моля **Vа**, 0,51 моля $(CH_3)_2NH$ и 100 *мл* C_6H_6 нагревают 5 дней при 100° и получают **IIб**, выход 74%, т. пл. 86—87° (из CH_3OH); ХГ, т. пл. 175—176° (из бутанола-(*изо*-$C_3H_7)_2O$); ИМ, т. пл. 228—230° (разл.; из абс. сп.); аналогично получают **Iа**, т. пл. 93—94° (из CH_3OH); ХГ, т. пл, 141—142° (разл., из бутанола-(*изо*-$C_3H_7)_2O$), и применяя вместо C_6H_6 спирт — **Iз**, ХГ, 189—190° (из (*изо*-$C_3H_7)_2CO$-эф.); **Iи**; ХГ, т. пл. 203—204° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH-(*изо*-$C_3H_7)_2O$); **Iк**, т. кип. 167—170°/0,01 *мм*; ХГ, т. пл. 199—200° (из C_3H_7OH-(*изо*-$C_3H_7)_2O$); **Iл**, т. пл. 85—86° (из сп.); ХГ, т. пл. 189—190° (из этилацетата), и **IIв**, т. пл. 122 (из CH_3OH); ХГ, т. пл. 197—199° (разл.; из (*изо*-$C_3H_7)_2O$-сп.); **IIг**; ХГ, т. пл. 226—227 (из абс. сп.); **IIд**; ХГ, т. пл. 227—228° (из (*изо*-$C_3H_7)_2O$-сп.). Смесь 0,05 моля *ди*-α-тиенилкетона и 0,05 моля **IV** в C_6H_6 кипятят 24 часа, отгоняя

Iа X = $\overline{NH-(CH_2)_4-CH_2}$; **б — л** X = $N(C_2H_5)_2$.

IIа R′ = CH_3, R″ = C_8H_5S (3-тианафтенил), X = $N(C_2H_5)_2$; **б** R′ = R″ = C_6H_5, X = $N(CH_3)_2$; **в** R′ = R″ = C_6H_5, X = морфолил; **г** R′ = R″ = C_6H_5, X = $NH(CH_3)$; **д** R′ = R″ = C_6H_5, X = $NHCH(CH_3)_2$; **е** R′ = R″ = 2-C_4H_3S; X = $N(C_2H_5)_2$; **ж** R′ = C_6H_5, R″ = 2-C_4H_3S, X = $N(C_2H_5)_2$; **III** X = Br; **а** R′ = R″ = C_6H_5; **б** R′ = R″ = H; **в** R′ = H, R″ = CH_3; **г** R′ = R″ = CH_3; **д** R′ = H, R″ = C_6H_5; **е** R′ = CH_3, R″ = $\overline{CH_2CH_2CH}$; **ж** R′ = CH_3, R″ = C_6H_5; **з** R′ = R″ = $C_6H_5CH_2$; **и** R′ = C_6H_{11}, R″ = C_6H_5; **к** R′ = R″ = *n*-$CH_3C_6H_4$; **л** R′ = R″ = C_6H_5; **V** X = J; **а** R′ = R″ = C_6H_5; **б** R′ = R″ = $C_6H_5CH_2$; **в** R′ = C_6H_{11}, R″ = C_6H_5; **г** R′ = R″ = *n*-$CH_3C_6H_4$

(Структурная формула: 2-R′,2-R″-5-H_3C-5-CH_2X-1,3-диоксан)

воду, отгоняют C_6H_6, остаток растворяют в 10 *мл* абс. спирта, аминируют $(C_2H_5)_2NH$ и получают ХГ **IIе**, который растворяют в бутаноле и осаждают *изо*-C_3H_7OH, выход 1,8 *г*, т. пл. 211—213° (разл., из бутанола-(*изо*-$C_3H_7)_2O$). Аналогично получают **IIж**, т. кип. 145—147°/0,01 *мм*; ХГ, т. пл. 191—192° (из этилацетата-(*изо*-$C_3H_7)_2O$). Смесь 8,5 *г* **IV**, 31,5 *г* пиперидина и 50 *мл* C_6H_6 нагревают 4 дня при 100° и получают **VI**, выход 3,6 *г*, т. кип. 123—126°/2 *мм*; **VIа**, т. пл. 148—149° (разл., из петр. эф.). Приведены величины миним. конц-ий, при которых проявляется спазмолитич. активность **I** и **II**. Предыдущие сообщения см. I. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1733, 2613. Д. В.

43161. Вещества спазмолитического действия. XIV. Азотсодержащие производные 1,3-диоксана. Блик, Шуман (Antispasmodics. XIV. Basic 1,3-dioxanes. Blicke F. F., Schumann E. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 12, 3153—3156 (англ.)

В продолжение ранее начатых работ описаны и испытаны на спазмолитич. активность азотсодержащие производные 1,3-диоксана (**Iа — з**) и (**IIа — г**), полученные аминированием или восстановлением промежуточных в-в (**IIIа — з**) и (**IVа — з**). **IIIа** получен конденсацией по методу азеотропной перегонки бензофенона, т. пл. 138—139° (из абс. сп.) (**V**), и 2-бром-2-нитро-1,3-пропандиола (см. сообщение XIII, пред. реф.), выход 50%. Аналогично из **V** и 2-метил-2-нитро-1,3-пропандиола или 2-этил-2-бромметил-1,3-пропандиола (полученного нагреванием (16 час., 100°) 53,6 *г* 1,1,1-триметилолпропана и 98 *мл* 66%-ного р-ра HBr, выход 48%, т. пл. 81—82°), синтезированы **IIIб**, выход 51%, т. пл. 136—137° (из абс. сп.), и **IIIв**, выход 70%, т. пл. 69—70° (из сп.); из **V** и 1,1,1-триметилолэтана (**VI**) — **IIIг**, выход 82%, т. пл. 103—104° (из петр. эф.). Нагреванием (3 дня) при 100° 30 *г* 2,2-дифенил-5-метил-5-иодметил-1,3-диоксана (**IIIи**), 36 *г* NaCN и 375 *мл* спирта получен нитрил **IIIд**, выход 76%, т. пл. 84—85° (из сп.), гидролизованный 5-днев-

ным кипячением с водно-спирт. р-ром KOH в к-ту **IIIе**, выход 47%, т. пл. 155—156° (из петр. эф.-толуола); при гидролизе (24 часа) получается амид **IIIж**, т. пл. 127—129° (из водн. CH_3OH). Из **IIIв** получен **IIIз**, выход 57%, т. пл. 80—81° (из CH_3OH). Конденсацией циклогексанона с триметилнитрометаном получен 2,2-пентаметилен-5-нитро-5-оксиметил-1,3-диоксан (**VII**), выход 50%, т-ра плавления 96—97° (разложение; из водного метилового спирта).
Нагреванием 30 мин. эквимолярных кол-в бромацеталя и **VI** при т-ре $>$120—140° синтезирован **IVа**, выход 82%, т. кип. 128—129°/3 *мм.*; аналогично получены **IV**

I R′ = R″ = C_6H_5 для **а** X = CH_3, Y = NH_2; **б** X=CH_3, Y=$N(CH_3)_2$; **в** X=H, Y=NH_2; **г** X=CH_3, Y=$CH_2OCH_2CH_2N(CH_3)_2$; **д** X=CH_3, Y = $CH_2OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$; **е** X = CH_3, Y=$CH_2CH_2NH_2$; **ж** X=CH_3, = $CH_2COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$; **з** X = C_2H_5, Y=$CH_2N(C_2H_5)_2$, II R′=H, R″ = $CH_2N(CH_3)_2$ для **а** X=CH_3, Y= $CH_2N(CH_3)_2$; **б** X = C_2H_5, Y=CH_2OH; **в** X = C_2H_5 Y=$CH_2N(CH_3)_2$; **г** X = Y = C_6H_5. III R′= R″=C_6H_5 для **а** X=Br Y = NO_2; **б** X=CH_3; Y = NO_2; **в** X = C_2H_5, Y= CH_2Br; **г** X=CH_3 Y =CH_2OH; **д** X=CH_3, Y=CH_2CN; **е** X = CH_3, Y = CH_2COOH; **ж** X =CH_3. Y =CH_2CONH_2; **з** X = C_2H_5, Y= CH_2J; **и** X=CH_3 Y=CH_2J. IV R′=H для **а** R″=CH_2Br, X=CH_3, Y=CH_2OH; **б** R″= =CH_2J, X= CH_3, Y= CH_2OH; **в** R″ = CH_2Br, X=C_2H_5, Y=CH_2OH; **г** R″=CH_2Br, X = CH_3. Y = CH_2Br; **д** R″ = CH_2J, X = CH_3, Y =CH_2J; **е** R″ = CH_2Br, X = C_2H_5, Y = CH_2Br; **ж** R″ = CH_2Br X=Y=C_6H_5; **з** R″ = CH_2J, X = Y = C_6H_5

(указаны выход в % и т. кип. или т. пл. в °С): **IVб**, 72, 142—144/4 *мм*; **IVв**, 81, 137—139/4 *мм*; **IVг**, 84, 115—117/3 *мм*; **IVд**, 42, 79—80 (из CH_3OH); **IVе**, 88, 126—129/4 *мм*; **IVж**, 84, 93—94 (из CH_3OH); **IVз**, 86, 103—104 (из сп.). Р-р **Iа**, хлоргидрат, т. пл. 207—208° (разл., из сп.-(*изо*-$C_3H_7)_2O$), полученного восстановлением **IIIб**, в $CHCl_3$ метилируют $(CH_3)_2SO_4$ и получают **Iб**, т. пл. 109—110° (из водн. CH_3OH). 3,6 *г* **IIIа** в 50 *мл* этилацетата и 100 *мл* абс. спирта восстанавливают 4 часа при 3,5 *ат* над Pt (из 0,3 *г* PtO_2) и выделяют **Iв**, т. пл. 124—125° (из водн. CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 175—176° (разл.; из C_4H_9OH-(*изо*-$C_3H_7)_2O$). Смесь 7 *г* **IIIг**, 1,2 *г* Na и 30 *мл* толуола кипятят 4 часа, к р-ру добавляют 2,7 *г* β-диметиламиноэтилхлорида, кипятят 4 часа, продукт извлекают водой, р-р упаривают досуха, остаток растворяют в эфире и получают хлоргидрат **Iг**, т. пл. 136—139° (из ацетона-эф); аналогично получают хлоргидрат **Iд**, т. пл. 90—93° (из толуола-петр. эф.). К смеси 0,78 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира добавляют по каплям р-р 6 *г* **IIIд** в 100 *мл* эфира, кипятят 1 час, приливают 50 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и из водн. слоя извлекают хлоргидрат **Iе**, выход 76%, т. пл. 187—188° (из абс. сп.-(*изо*-$C_3H_7)_2O$). Этерификацией **IIIе** диэтиламиноэтанолом получают хлоргидрат **Iж**, т. пл. 112—113° (из C_4H_9OH-(*изо*-$C_3H_7)_2O$). Действием на **IIIв** или **IIIз** $(C_2H_5)_2NH$ получают **Iз**, т. пл. 67—68° (из водн. CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 206—207° (из *изо*-C_3H_7OH-(*изо*-$C_3H_7)_2O$). Аналогичными способами из соответствующих **IV** получают **II**: **IIа**, т. кип. 89—91/5 *мм*; дииодметилат, т. пл. 250—251° (из сп.); **IIб**, т. кип. 140—143/4 *мм*; иодметилат, т. пл. 196—198; **IIв**, т. кип. 101—104,3 *мм*, дииодметилат, т. пл. 229—230° (разл. из сп.-эф.); **IIг**, хлоргидрат, т. пл. 180—181° (из сп.-эф.); иодметилат, т. пл. 245—246° (разл.; из сп.); восстановлением **VII** получают 2,2-пентаметилен-5-оксиметил-5-амино-1,3-диоксан, т. пл. 95—96°. Приведена величина миним. конц-ий, при которых проявляется спазмолитич. активность **I** и **II**.
Д. В.

43162. Нафтодиоксан (2,3-дигидронафто-(2,3)-*п*-диоксин), некоторые производные и азокрасители. I. Хертьес, Хорст, Персейн (Naphthodioxan (2,3-dihydro-naphtho-(2,3)-*p*-dioxin), some derivatives and azo dyes. I. Heertjes P. M., Horst A. M. Ter, Persijn J. M.), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 7, 513—528 (англ.)

Описано получение нафтодиоксана (2,3-нафто-*п*-диоксана) (**I**) и его 5-(**а**), 6-(**б**) и 7-(**в**) моносульфо-(**II**), мононитро-(**III**) и моноацетиламино-(**IV**) производных. **I** синтезирован конденсацией 2,3-диоксинафталина (**V**) с хлористым этиленом (**VI**). **IIа** получен сульфированием **I** хлорсульфоновой к-той (**VII**). При сульфировании **I** конц. H_2SO_4 при 150° получается **IIв**; при т-рах $<$150° образуется также третий из возможных изомеров **IIб**. Строение **IIа** доказано встречным синтезом по Зандмейеру из 5-аминонафтодиоксана (**VIII**); строение **IIв** — конденсацией 2,3-диоксинафталин-6-сульфокислоты (**IX**) с **VI**. При кипячении в течение 1 часа с 6 н. р-ром HCl K-соль **IIа** частично гидролизуется в **I**, выход 47%, и частично изомеризуется в **IIв**, выход 18%; при нагревании (8 час., 180°) Na-соли **IIв** с 8,4%-ной H_2SO_4 получены **I**, выход 29%, **V** и **IX**. Взаимодействием с PCl_5 K-соли **II** превращены в хлорангидриды **II**: **а**, выход 9%, т. пл. 135—135,5° из CCl_4); **б**, 15%, 149—150° (из CH_3COOH) и **в**, 75%, 138—138,5° (из CCl_4). При нитровании **I** в CH_3COOH при 15° или в воде при 100° получены **III**. Строение **IIIа** доказано восстановлением в **VIII**, окисленный CrO_3 в CH_3COOH при 60° в нафтодиоксан-5,10-хинон, выход 32%, т. пл. 274—275° (из сп.), окисленный H_2O_2 в фталевую к-ту; строение **IIIб**— окислением CrO_3 в CH_3COOH при 80—100° в 6-нитронафтодиоксан-5,10-хинон, выход 7%, т. пл. 291,5—292,5° (из ацетона), окисленный $KMnO_4$ в 5%-ной H_2SO_4 в 5-нитрофталевую к-ту, т. пл. 204—205° (из эф.). Смесь 250 *г* **V**, 325 *г* K_2CO_3 и 0,4 *л* этиленгликоля нагревают 2 часа при 170°, добавляют 3-кратный избыток **VI**, кипятят 9 час., удаляя воду, отделяют осадок, фильтрат разгоняют и получают **I**, выход 61%, т. пл. 81,5—82° (из сп.). **I** не изменяется при кипячении 2 часа с 1 н. или 6 н. р-ром KOH. К р-ру 46,1 *г* **I** в 150 *мл* $C_6H_5NO_2$ постепенно при 0—5° добавляют 29,09 *г* **VII**, размешивают 4 часа (0—5°) и получают *п*-толуидиновые соли **IIа**, выход 97%, т. пл. 188,5—189° (из воды), и **IIб**, выход 1%, т. пл. 218,5—219,5° (из водн. сп.). 11,3 *г* **I** и 9,7 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84) нагревают 5 мин. при 100° и получают *п*-толуидиновые соли **IIв**, выход 52%, т. пл. 268—270° (из воды), и **IIб**, выход 25%. Суспензию 8,6 *г* хлоргидрата **VIII** в смеси 50 *мл* спирта, 28 *мл* воды и 12 *г* H_2SO_4 диазотируют при 0°, насыщают SO_2, добавляют порошок Cu, пропускают (15 мин.) SO_2, оставляют на 12 час. при 20° и извлекают эфиром нафтодиоксан-5-сульфиновую к-ту, которую окисляют щел. р-ром $KMnO_4$ в **IIа**, выход 16%. К р-ру 100 *г* **I** в 0,75 *л* CH_3COOH приливают (1 час, 15—18°) смесь 26,7 *мл* HNO_3 (*d* 1,52) и 250 *мл* CH_3COOH, продукт кристаллизуют из CH_3COOH и получают **IIIа**, выход 48%, т. пл. 119—119,5° (из сп.); маточные р-ры разбавляют водой, отделяют **IIIб**, выход 3%, т. пл. 146—146,5° (из этилацетата), упаривают досуха и выделяют **IIIв**, выход 0,1%, т. пл. 222,5—223° (из сп.); маточные р-ры упаривают досуха, остаток нагревают 3 часа при 100° с 51 *г* порошка Fe, 5 *мл* HCl (*d* 1,19) и 75 *мл* воды, подщелачивают K_2CO_3, продукт извлекают C_6H_6, приливают 69 *мл* $(CH_3CO)_2O$, кипятят 30 мин. и получают **IVа**, выход 17%, т. пл. 210—211,5° (из ацетона). К 100 *г* **I** в 0,5 *л* кипящей воды приливают (45 мин.) 26,7 *мл* HNO_3 (*d* 1,52) в 50 *мл* воды, кипятят 45 мин. и получают **IIIа**, выход 83%, **б**, 14%, и **в**, 3%. К 0,51 *г* **IIIб** или **в** приливают 9,1 *мл* р-ра 200 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 0,4 *л* CH_3COOH, насыщ. HCl, смесь остав-

ляют на 48 час. при 20°, продукт ацетилируют и получают IVб, выход 45%, т. пл. 172—172,5° (из бзл.), или IVв, выход 47%, т. пл. 166,5—167° (из сп). Д. В.

43163. Нафтодиоксан. Некоторые производные и азокрасители. II. Хертьес, Хорст, Персейн (Naphthodioxan, some derivatives and azo dyes. II. Heertjes P. M., Horst A. M. Ter, Persijn J. M.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 1, 31—40 (англ.)

Приводится описание синтезов некоторых амино-, нитро- и сульфопроизводных нафтодиоксана (I) и получение азокрасителей из этих производных. К р-ру 50 *г* 5-ацетиламино-I в 500 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 15,6 *мл* HNO_3 (*d* 1,38) в 50 *мл* лед. CH_3COOH (20 мин. при 14—17°). Через 40 мин. смесь выливают в 2,5 *л* воды и выделяют 5-ацетиламино-10-нитро-I (II), выход 33%, т. пл. 253—253,5° (из сп.). Из фильтрата при разбавлении выделяют также нафтодиоксан-5,10-хинон (III) выход 5%, т. пл. 268—170°. 4,0 *г* II кипятят 3 часа с 2 н. CH_3ONa в 30 *мл* CH_3OH. При разбавлении 100 *мл* воды выпадает 5-амино-10-нитро-I (IV), выход 90%, т. пл. 171,5—172° (разл. из сп.). Суспензию 1,6 *г* IV в 40 *мл* спирта и 10 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84), диазотируют при 0°, нагревают при ~100°, выливают в воду и выделяют 5-нитро-I, выход 27%, т. пл. 117—118° (из сп.). При восстановлении IV р-ром $SnCl_2$ и HCl в лед. CH_3COOH образуется бесцветный осадок, из которого после добавления HCl и $NaNO_2$ выделяют III, что доказывает строение II и IV. При нитровании I (4,5 *г*) смесью 13 *мл* HNO_3 (*d* 1,52) в 36 *мл* лед. CH_3COOH с увеличением т-ры до 65° в течение часа выделяют при разбавлении водой 5,10-динитро-I (V), выход 27%, т. пл. 272,5—273° (из сп.). При восстановлении 4 *г* V 60 *мл* р-ра 350 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 1 *л* CH_3COOH насыщ. HCl (газа) (5 дней, ~20°) получают осадок, который экстрагируют горячей водой и из р-ра KOH выделяют 5,10-диамино-I (VI), выход 66%. При гидрировании II в присутствии скелетного Ni выделяют в виде хлоргидрата 5-ацетиламино-10-амино-I, выход 98%. При восстановлении 12,5 *г* азокрасителя, полученного из диазотированной сульфаниловой к-ты и 5-амино-I, 11 *г* $Na_2S_2O_4$ в 1 *л* кипящей воды в присутствии 5 *г* $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ выделяют в виде хлоргидрата VI, выход 35%. К кипящему р-ру 37 *г* I в 1 *л* спирта прибавляют (30 мин.) 25 *мл* Br_2, нагревают 30 мин. и получают при охлаждении 5,10-дибром-I (VII), выход 94%, т. пл. 214—215° (из ацетона). При окислении I (CrO_3 в CH_3COOH, ~100°) образуется III, выход 15%. При нитровании 6,8 *г* VII 1,7 *мл* HNO_3 (*d* 1,52) в 40 *мл* лед. CH_3COOH при 100° получают мононитро-VII, выход 40%, т. пл. 158—159° и III, выход 16%. При восстановлении мононитро-VII $SnCl_2$, HCl в CH_3COOH (~20°) с последующим ацетилированием получают ацетиламино-VII, выход 45%, т. пл. 247—247,1° (из бзл.). Нитрованием суспензии 99 *г* нафтодиоксан-7-сульфокислоты (K-соль) 15 *мл* HNO_3 (*d* 1,52) в 1 *л* лед. CH_3COOH (100°, 1 час) выделяют мононитронафтодиоксан-7-сульфокислоту (K-соль), выход 24%. В-во образует *n*-толуидиновую соль, т. пл. 252—254° (разл.), а с PCl_5— хлорангидрид, выход 22%, т. пл. 252—254° (разл.). Фильтрат от K-соли, выпаривают досуха и выделяют мононитронафтодиоксан-8-сульфокислоту (K-соль), выход 32%. С *n*-толуидином соли не образует, с $SOCl_2$ в CCl_4 (кипячение 8 час.) получают хлорангидрид, выход 75%, т. пл. 187—189° (из ацетона). Полученные соединения используют как диазо- и азосоставляющие для получения азокрасителей. 5-амино-I трудно растворим в воде и разб. к-тах, поэтому его диазотируют в суспензии. 5 *г* хлоргидрата 5-амино-I растворяют в 25 *мл* 6 н. HCl и 175 *мл* горячей воды, охлаждают до 0° и диазотируют 22 *мл* 1 н $NaNO_2$. Через час отделяют 0,2 *г* непрореагировавшего хлоргидрата и получают диазораствор. Получены 17 моноазокрасителей для шерсти и хлопка с удовлетворительной выбираемостью и прочностями. Б. Б.

43164. Поливинилиденхлорид. III. Синтез растворителя. Куннтика, Ока, Ёкои, Накасима (ポリ鹽化ビニリデンに關する研究.第3報.溶劑の合成.國近三吾, 岡信三郎, 横井正博, 中島辰巳), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 12, 931—933 (япон.)

Описан синтез тетраметиленсульфона (I), являющегося р-рителем поливинилиденхлорида, по схеме: фурфурол → фуран → тетрагидрофуран → тетрагидротиофен → тетраметиленсульфон. Фуран (II) получают из фурфурола (III) прибавлением по каплям смеси III и воды в реакционную трубку, наполненную катализатором (~82 *г*). Трубку с катализатором предварительно нагревают 3—4 часа при 400° в токе H_2. По окончании р-ции полученный продукт перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 30—31°. Наилучшие результаты были получены при применении катализаторов, в состав которых входит: Fe, Cr, Zn (катализатор A) или Ag, Cr, Zn. Оптимальными условиями р-ции при применении катализатора A (выход III составлял 85%) были: 400—450°, молярное соотношение III и воды от 1 : 5 до 1 : 15, скорость подачи III 0,16—0,1 *кг/час л* катализатора. Для получения катализатора A к р-ру 63,5 *г* бихромата аммония в 300 *мл* воды добавляют 34 *мл* 28%-ного NH_4OH. Из 76,6 *г* $(NH_4)_2CrO_4$ и 15,3 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 50 *мл* воды получают $Fe_2(CrO_4)_3$. $Fe_2(CrO_4)_3$ обрабатывают 210 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 250 *мл* воды, р-р нейтрализуют 42 *мл* 28%-ного NH_4OH, фильтруют, промывают осадок водой, сушат и превращают в пластинки диам. 8 *мм* и толщиной в 2 *мм*. Для получения тетрагидрофурана (IV) 34 *г* III гидрируют в присутствии 28 *г* скелетного Ni при 30° в автоклаве емк. 0,3 *л*, начальное давл. H_2 90 *ат*, выход 91%, т. кип. 66—67°. Тетрагидротиофен (V) получают пропусканием при 400° 0,93 моля IV и 2,4 моля H_2S через кварцевую трубку длиной 70 *см* и диам. 1,6 *см*, наполненную 68 *г* технич. Al_2O_3 в виде таблеток диам. 5 *мм* и толщиной 2 *мм*, выход 70%, т. кип. 117,5—119°, n_D^{20} 1,505. Выход V при применении в качестве катализатора фуллеровой земли в смеси с $Zn(OH)_2$ не превышает 27%. I получают окислением V перекисью водорода по Тарбеллу (J. Amer. Chem Soc., 1941, **63**, 2941) с выходом 76—96%. I хорошо смешивается с водой и легко растворяет поливинилиденхлорид. С. В.

43165. Исследования в ряду тиофена. VI. Изучение некоторых 2-алкилтиофенов и 2-алкил-5-этилтиофенов. Каньян, Каньян (Recherches dans la série thiofénique. VI. Etude de quelques alcoyl-2 thiofènes et alcoyl-2 éthyl-5 thiofenès. Cagniant Paul, Cagniant Denise, m-me), Bull. soc. chim. France, 1955, № 3, 359—366 (франц.)

Восстановлением полученных ранее (см. сообщение V, 1956, 39577) ω-(тиенил-2′)-алканонов-2 по Кижнеру — Вольфу — Минлону (0,1 моля кетона, 110 *мл* диэтиленгликоля, 11 *мл* 85%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, 18 *г* KOH, 170—180°, 1 час, затем отгонка воды нагреванием до 200°, выливание в воду, подкисленную HCl, извлечение C_6H_6, разгонка) получены следующие 2-алкилтиофены (указан выход в %, т. кип. °C/*мм*, n_D, °C, d_4/°C, т. пл. производного с $HgCl_2$ в °C (из сп.): 2-бутилтиофен, 90, 179,5/753 и 80,5/19,5; 1,4992/24,5; 0,953/25,8; 149; 2-амилтиофен (I), 88; 202—202/760; 1,4995/17,8; 0,947/18,7; 145,5—146; 2-гептилтиофен (II), 87; 117,5/15; 1,4962/18,8; 0,933/21; 139; 2-октилтиофен (III), 84; 130,5—131,5/11,1 и 141,16; 1,4906/17,8; 0,922/19,8; 136—137; 2-ундецилтиофен (IV).

85; 164—165/12; 1,4880/19; 0,908/20; 129 (**IV** получен также восстановлением 2-ундеканоилтиофена; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 98,5—99° (из сп.)); 2-додецилтиофен (**V**) (получен восстановлением 2-лауроилтиофена (**VI**), т. кип. 211—212°/14 *мм*, n_D^{24} 1,5055, $d_4^{24,7}$ 0,970, т. пл. 22°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 95° (из сп.)), 69, 181—182/13; 1,4850/24,6; 0,902/26, 127; наряду с **V** образуется кетазин **VI**, т. пл. 56,5° (из сп.); 2-гексадецилтиофен (**VII**) (из 2-пальмитоилтиофена (**VIII**), полученного по Фриделю — Крафтсу, выход 65%, т. кип. 214—215°/2,5 *мм*, т. пл. 42,5°; семикарбазон, т. пл. 100,5—101°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 93—94°), 66,192/5 и 220/12; 1,4870/19,2; 0,903/18, 119; наряду с **VII** образуется кетазин **VIII**, т. пл. 68—68,5°. Т-ры плавления 5-хлормеркури-2-алкилтиофенов медленно линейно понижаются с увеличением мол. веса алкилтиофенов. Ацетилированием **I**, **II**, **III**, **IV**, **V**, **VII** по методу, описанному ранее (Bull. soc. chim. France, 1952, 713), получены их 5-ацетильные производные (приводится в-во, выход в %, т. кип. °С/*мм*, n_D/°С, d_4/°С, семикарбазон, т. пл. °С (из сп.-бзл.), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. °С (из сп.-бзл.); кетазин, т. пл. (из сп.) в °С): 2-амил-5-ацетилтиофен (**IX**), 92, 154,5—155/11,5, 1,5228/23; 1,020/24,5; 212; 127,5; 76,5—77; 2-гептил-5-ацетилтиофен (**X**), 90; 179,5/11,5; 1,5227/19; 0,999/20, 211,5; 127,5—128; 87 (из сп.-бзл.); 2-октил-5-ацетилтиофен (**XI**), 77, 190/12 и 195/13,5; 1,5180/17,4; 0,988/20; 209 (разл.); 125; 82, 2-ундецил-5-ацетилтиофен (**XII**), 93; 224/11,8 (т. пл. 44,5—45°); —; —; 203 (разл.); 123; 79; 2-додецил-5-ацетилтиофен (**XIII**), 82; 234—235/14 (т. пл. 36,5°); —; —; 200; 113,5—114; 69—70 (из бзл.-сп.); 2-гексадецил-5-ацетилтиофен (**XIV**), 85, 226—228/3, т. пл. 53,5°; —; —; 193; 118; —; оксим, т. пл. 82—83° (из бзл.-петр. эф.). Т-ры плавления 2-алкил-5-ацетилтиофенов не изменяются регулярно с изменением числа атомов С. Восстановление **IX**—**XIV** по Кижнеру — Вольфу — Минлону сопровождается образованием заметных кол-в кетазинов соответствующих кетонов, выход кетазинов увеличивается с ростом мол. веса исходных кетонов. Из **IX**—**XIV** получены следующие 2-алкил-5-этилтиофены (приводится алкил, выход в %, т. кип. °С/*мм*, n_D/°С, d_4/°С): амил (**XV**), 64, 113,5/12,9; 1,4951/22,8; 0,925/25,2; гептил (**XVI**), 65; 142/12; 1,4900/23,8; 0,912/26; октил (**XVII**), 67; 154/11,5; 1,4925/17,6; 0,909/24; ундецил (**XVIII**), 69; 190/11,6; 1,4905/17,2; 0,901/25; додецил (**XIX**), 62, 201—202/13,5; 1,4871/18,2; 0,901/19; гексадецил (**XX**), 65, 242/14,7; 1,4914/19,2; 0,905/20,5. **XVI**—**XX** получены также восстановлением соответствующих 2-ацил-5-этилтиофенов, синтезированных из 2-этилтиофена по р-ции Фриделя — Крафтса (приводится ацил, выход в %, т. кип. °С, n_D/°С, d_4/°С; семикарбазон, т. пл. °С, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. °С): гептаноил, 77, 180/12,8; 1,5212/19,2; 1,000/20,5; 155; 129; октаноил, 71, 191/12,6, 1,5181/18; 0,990/18,2, 139; 124; ундеканоил, 77, 223/13,1; 1,5069/21,2; 0,959/25; 145—146; 103; лауроил, 71, 226—227/15, т. пл. 31°; —; —; 125—126; 96, восстановление этого кетона дает **XIX** с выходом 40%, $n_D^{17,2}$ 1,4931, d_4^{20} 0,911 и кетазин — масло; пальмитоил, 77, 235/3,2, т. пл. 46,5—47,5° (из петр. эф.); —; —; 123—124; 87; восстановление кетона дает **XX** с выходом 43% и кетазин, т. пл. 61,5—63°. УФ-спектры **II** и **VII** практически идентичны ($\lambda_{макс}$ 235 *мμ*, lg ε 3,91), спектр **XVI** слегка сдвинут к длинноволновой области $\lambda_{макс}$ 240 *мμ*; с учетом других работ (Campaigne, Diedrich, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5240) можно заключить, что УФ-спектры 2-алкилтиофенов не зависят от длины боковой цепи. ИК-спектры **II** и **VII** близки, но полоса при 3,25 μ становится менее интенсивной по мере роста цепи и почти исчезает у **VII**; ИК-спектры всех 2-алкилтиофенов характеризуются полосами при 3,4—3,5 μ; 7, —7,3 μ; 9,4—9,7 μ и 11,8—12,3 μ; в спектре **XVI** отсутствуют полосы 9,4—9,7 μ и 1,8, 12,3 μ, но имеется сильная полоса при 14,5 μ. Л. Я.

43166. Введение серы в органические соединения. VIII. Дитиолтионы — производные 2-метил- и 2-этилтиофена. Тест, Лозах (Sulfuration des composés organiques (VIII). Dithiole-thiones dérivant du méthyl-2 et de l'éthyl-2 thiophéne. Teste Jean, Lozach Noël), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 3, 437—441 (франц.)

В развитие прежних исследований (РЖХим, 1955, 31631) действием P_2S_5 на эфиры β-кетокислот синтезирован ряд дитиолтионов (**I**—**VI**)

I R = H, R′ = 5′-метил-2′-тиенил; **II** R = CH_3, R′ = 5′-метил-2-тиенил; **III** R = C_2H_5, R′ = 5′метил-2′-тиенил; **IV** R = H, R′ = 5′-этил-2′-тиенил; **V** R = CH_3, R′ = 5′-этил-2′-тиенил; **VI** R = C_2H_5, R′ = 5′-этил-2′-тиенил; **VIII** R = 5′-этил-2′-тиенил, R′ = CH_3



Взаимодействием 5′-этил-2′-тиенил-2-бутена-2 (**VII**) с S получен 5′-этил-5-метил-2, 4-тиенилдитиол-1,2-тион-3 (**VIII**). Установлено, что при действии на 5-этил-2-ацетилтиофен (**IX**) разб. р-ров NaClO или NaBrO получается только 5-этилтиофенкарбоновая-2 к-та (**X**), а при действии более конц. р-ров наряду с **X** образуются соответственно 4-хлор-(**XI**) и 4-бром-5-этилтиофенкарбоновая-2 к-та (**XII**). Строение **XI** и **XII** доказано окислением их соответственно в 3-хлор-(**XIII**) и 3-бромтиофендикарбоновую-2,5 к-ту (**XIV**). Этиловый эфир 5-метилтиофенкарбоновой-2 к-ты (**XV**), т. кип. 112—115°/12 *мм*, конденсируют с избытком этилацетата в присутствии Na и получают этиловый эфир 5′-метил-2′-теноил-уксусной к-ты (**XVI**), выход 50% (неочищ.), т. кип. 140—142°/2 *мм*, т. пл. 47° (из эф.). К р-ру 15 *г* **XVI** и 375 *мл* тетралина прибавляют 30 *г* P_2S_5, нагревают 30 мин. извлекают 200 *мл* ксилола и выделяют **I** в виде Hg-комплекса, т. пл. 114° (из бзл. после хроматографирования на Al_2O_3); иодметилат, т. пл. 176—177°. **XV** конденсируют с избытком $CH_3CH_2COOC_2H_5$ в присутствии C_2H_5ONa и получают этиловый эфир 2-(5′-метилтеноил-2)-пропионовой к-ты (**XVII**), выход 20%, т. кип. 125—130°/1 *мм*, n_D^{18} 1,5319. **II** получают аналогично **I** из **XVII** и P_2S_5 в ксилоле, выход 36%, т. пл. 101° (из бзл., затем циклогексана, после хроматографирования); иодметилат, т. пл. 160°; оксим, т. пл. 158° (из циклогексана). К 40 *г* **XVI** при 100° прибавляют р-р 14 *г* C_2H_5ONa в 20 *мл* абс. спирта, затем 40 *г* C_2H_5Br, нагревают 4,5 часа, извлекают 5-кратным объемом эфира и получают этиловый эфир 2-(5′-метилтеноил-2′)-масляной к-ты (**XVIII**), выход 60%, т. кип. 136°/15 *мм*, n_D^{17} 1,5300. Из **XVIII** и P_2S_5 в тетралине получают **III**, выход 38%, т. пл. 96°; иодметилат, т. пл. 140 (разл.). Небольшой избыток **IX** (т. кип. 120—121/12 *мм*) прибавляют к C_2H_5MgBr; после гидролиза неочищ. продукт р-ции нагревают над $KHSO_4$, извлекают эфиром и получают **VII**, т. кип. 105—107°/11 *мм*, n_D^{19} 1,5488. 30 *г* **VII**, 30 *г* S и 150 *г* $C_6H_5COOC_2H_5$ кипятят 1,5 часа, извлекают эфиром и выделяют **VIII** в виде Hg-комплекса, т. пл. 51° (из ацетона). Этерифицируют **X** и получают этиловый эфир 5-этилтиофенкарбоновой-2 к-ты (**XIX**), выход 90%, т. кип. 124—125°/12,5 *мм*, n_D^{18} 1,5181. Аналогично **XVI** из **XIX** получают этиловый эфир 5-этил-2′-теноилуксусной к-ты (**XX**), выход 43% т. кип. 160°/3 *мм*, т. пл. 7° (из эф.-петр. эф.), n_D^{18} 1,5365. Из **XX**

и P_2S_5 в тетралине получают **IX**, выход 14%, т. пл. 68° (из бзл.); иодметилат, т. пл. 150°. Аналогично **XVII** из **XIX** синтезируют этиловый эфир 2-(5′-этилтеноил-2′)-пропионовой к-ты (**XXI**), выход 23%, т. кип. 130—140°/1 *мм*, n^{17} *D* 1,5328. Из **XXI** и P_2S_5 в ксилоле получают **V**, выход 28%, т. пл. 72,5°; иодметилат, т. пл. 150°; оксим, т. пл. 127° (из циклогексана). Из **XX** аналогично **XVIII** синтезируют этиловый эфир 2-(5′-этилтеноил-2)-масляной к-ты (**XXII**), выход 64%, т. кип. 145°/2 *мм*, n^{17} *D* 1,5270. Из **XXII** и P_2S_5 в тетралине получают **VI**, выход 32%, т. пл. 63°; иодметилат, т. пл. 120°. К свежеприготовленному р-ру NaClO или NaBrO при 70° постепенно прибавляют **IX**, разрушают избыток гипохлорита бисульфитом при 30°, при $\sim 5°$ подкисляют разб. H_2SO_4 и получают **X**, т. пл. 69°; из фильтрата эфиром извлекают **IX**, **X** (и **XI** или **XII**), а также немного тиофендикарбоновой-2,5 к-ты, т. пл. 360° (из воды), При 4,5 *г-атома* активного Cl на 1 моль **IX** выход **X** 90%, при 12 *г-атомах* выход **XI** 37%, т. пл. 143° (из бзл.), **X** не образуется; при 3,3 *г-атомах* Br выход **X** 85%, при 5,5 *г-атомах* Br **X** не образуется, выход **XII** 13%, т. пл. 160°. К р-ру 1,5 *г* **XI** в 150 *мл* воды, содержащей 25 *г* KOH, при 80° прибавляют 100 *мл* н. $KMnO_4$, подкисляют H_2SO_4, извлекают эфиром. Остаток после отгонки эфира обрабатывают C_6H_6, в остатке **XIII**, т. пл. 259° (из воды). Аналогично **XII** окисляют в **XIV**, т. пл. 269°. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 32490. Е. К.

43167. Дальнейшее изучение синтеза 2,5-диалкилпирролов по Кнорру — Паалю. Бу-Хой, Сыёнг (Further studies on the Knorr — Paal synthesis of 2,5-dialkylpyrroles. Buu-Hoi Ng. Ph., Xuong Ng. D.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 7, 850—854 (англ.)

Действием на ацетонилацетон (**I**) различных полиаминосоединений и гидразидов получен ряд N-замещ. 2,5-диметилпирролов, возможно обладающих биологич. активностью. N, N-диэтил-1,3-диаминопропан (**II**) при р-ции с **I** образует с высоким выходом 1-α-(γ-диэтиламинопропил)-2,5-диметилпиррол (**III**). N, N-диэтил-1,4-диаминопентан (**IV**) и циклопентиламин (**V**) в тех же условиях дают соответственно 1-β-(ω-диэтиламинопентил)-2,5-диметилпиррол (**VI**) и 1-циклопентил-2,5-диметилпиррол (**VII**) с низкими выходами, что, повидимому, связано с пространственными затруднениями. Амины, содержащие NH_2-группу у третичного атома C, не реагируют. 2,5-дихлоранилин не реагирует с **I**, тогда как пространственно вероятно более затрудненные 5-хлор-2-метоксианилин (**VIII**) и *о*-фенилендиамин (**IX**) легко образуют с **I** соответственно 1-(5-хлор-2-метоксифенил)-2,5-диметилпиррол (**X**) и 1-[2-(2,5-диметилпиррил-1)-фенил]-2,5-диметилпиррол (**XI**). В отличие от 2-аминопиридина, легко реагирующего с **I**, 2-аминопиримидин (**XII**) образует 1-(пиримидил-2)-2,5-диметилпиррол (**XIII**) лишь с трудом. При р-ции **I** с N-(β-оксиэтил)-1,2-этилендиамином (**XIV**) получают 1-β-(β-оксиэтиламино)-этил-2,5-диметилпиррол (**XV**), а с ди-(γ-аминопропил)-амином (**XVI**) — ди-[γ-(2,5-диметил-1-пиррил)-пропил]-амин (**XVII**). Из **I** и N-(2-аминоэтил)-морфолина (**XVIII**) и N-(3-аминопропил)-морфолина (**XIX**) получают соответственно 1-(β-N-морфолинилэтил)-2,5-диметилпиррол (**XX**) и 1-(γ-N-морфолинилпропил)-2,5-диметилпиррол (**XXI**). При конденсации гидразида изоникотиновой к-ты (**XXII**) с **I**, октандионом-2,5 и тетрадекандионом-2,5 получают 1-изоникотиниламино-2,5-диметилпиррол (**XXIII**), 1-изоникотиниламино-2-метил-5-*н*-пропилпиррол (**XXIV**) и 1-изоникотиниламино-2-метил-5-*н*-нонилпиррол (**XXV**) соответственно. Из гидразида никотиновой к-ты и **I** получают 1-никотиниламино-2,5-диметилпиррол (**XXVI**). К 30 *г* **II** добавляют небольшими порциями 30 *г* **I** и нагревают 1 час при 140—150°, выход **III** 42 *г*, т. кип. 151—152°/18 *мм*, 159—160°/23 *мм*, n^{23} *D* 1,4945; иодметилат, т. пл. 137—138° (из эф.). Из 10 *г* **I** и 10 *г* **IV** при кипячении (1 час) получают **VI**, выход 10 *г*, т. кип. 158°/13 *мм*, n^{22} *D* 1,4919; иодметилат, т. пл. 86—87° (из эф.). 20 *г* **VIII** и 20 *г* **I** кипятят 48 час., выход **X** 29 *г*, т. кип. 163—164°/13 *мм*, т. пл. 89° (из лигр.). 1 моль **IX** и 2 моля **I** кипятят 24 часа, получают **XI**, т. кип. 190—195°/15 *мм*, т. пл. 161° (из CH_3OH). 7 *г* **XII** и 7 *г* **I** в тех же условиях дают 2 *г* **XIII**, т. кип. 150—151°/12 *мм*, т. пл. 112° (из лигр.). 8 *г* **V** и 12 *г* **I** кипятят 1 час, выход **VII** 6 *г*, т. кип. 235—236°, n^{23} *D* 1,5209. 15 *г* **XIV** нагревают 1 час при 140—150° с 13 *г* **I**, выход **XV** 23 *г*, т. кип. 220—222°/20 *мм*, n^{19} *D* 1,5280; иодметилат, т. пл. 180° (из эф.). К 20 *г* **XVI** осторожно добавляют 45 *г* **I** (экзотермич. р-ция) и нагревают 1 час, выход **XVII** 40 *г*, т. кип. 221—222°/2 *мм*, n^{23} *D* 1,5394; иодметилат, т. пл. 163—164° (из эф.). 30 *г* **XVIII** нагревают с 23 *г* **I** до 140—150°, выход **XX** 37 *г*, т. кип. 172—173°/12 *мм*, n^{22} *D* 1,5216; иодметилат. т. разл. 253° (из эф.). Из 30 *г* **XIX** и 25 *г* **I** аналогичным образом получают 37 *г* **XXI**, т. кип. 180—181°/12 *мм*, n^{23}*D* 1,5189; иодметилат, т. пл. 222—223° (из эф.). 15 *г* **XXII** и 15 *г* **I** нагревают 1 час при 180°, выход **XXIII** 20 *г*, т. пл. 145—146° (из водн. ацетона). В аналогичных условиях получают **XXIV**, т. пл. 140° (из водн. ацетона), **XXV**, т. пл. 77° (из водн. CH_3OH) и **XXVI**, т. пл. 80° (из водн. ацетона). С. И.

43168. О циклотриметиновых красителях ряда пиррола и индола. Трейбс, Херман (Über Cyclotrimethin-Farbstoffe der Pyrrol- und Indol-Reihe. Treibs Alfred, Herrmann Erwin), Liebigs Ann. Chem., 1954, **589**, № 3, 207—221 (нем.)

2,4-диметил-3-карбэтоксипиррол (**I**) легко конденсируется с циклогексаноном (**II**) в присутствии HBr, HCl, $HClO_4$, HNO_3 или H_2SO_4 с образованием соответственно бромгидрата (**III**), хлоргидрата (**IV**), нитрата (**V**), перхлората (**VI**) или бисульфата (**VII**) 3, 5,3′,5′-тетраметил-4,4′-дикарбэтоксидипиррил-2,2′-гексациклотриметина — представителя нового класса циклотриметиновых красителей (ЦК). Аналогично легко проходит под влиянием к-т конденсация **I** с 2-метилциклогексаноном (**VIII**), циклопентаноном (**IX**) и циклогептаноном (**X**); 2,4-диметилпиррола (**XI**) с **II**, **VIII** и циклооктаноном (**XII**); несколько труднее конденсируется с **IX** 2,5-диметилпиррол; мало реакционноспособен 2,4-диметил-5-карбэтоксипиррол (конденсация с **II**). Индол и 2-метилиндол (**XIII**) реагируют с **II** и **IX** подобно пирролам, образуя соответствующие ЦК ряда индола. 3-метилиндол (**XIV**) реагирует с **II**, давая 3-метилиндолил-2-циклогексен-1 (**XV**). Сам пиррол конденсируется с **II**, образуя соединение, полученное ранее (Челинцев В., Тронов Б. В., Карманов С., ЖРФХО, 1916, **48**, 1210), для которого авторы предлагают структуру (**XVI**). При действии на **III** щелочи возникает устойчивое карбинольное основание (**XVII**). ЦК ряда пиррола и индола легко (Zn в сп.) восстанавливаются до лейкооснований, которые чрезвычайно легко окисляются в присутствии к-т, превращаясь опять в исходные ЦК. Возможный механизм р-ции образования ЦК: 1) первоначальное возникновение дипиррилметанов, которые далее окисляются O_2 воздуха в ЦК; так, при конденсации **I** с **II** или **X** в присутствии

следов HBr получены 1,1-(3,5,3′,5′-тетраметил-4,4′-дикарбэтоксидипиррил-2,2′)-циклогексан (**XVIII**) и 1,1-(3,5,3′,5′-тетраметил-4,4′-дикарбэтоксидипиррил-2,2′)-циклогептан(**XIX**); или 2) (что авторы считают более вероятным) первоначальное образование лабильного карбинола (**XX**)(здесь и далее заместители в положениях 3,4,5 кольца пиррола не указаны), находящегося в равновесии с дипиррилметаном (**XXI**) и соединением типа (**XXII**), последнее находится в равновесии с циклоалкеновой формой (**XXIII**). **III** ← NHC=CC=C—C (*цикло*-C_5H_{10})—C=CC=CNH **XXI** ⇄ NHC=CC=C—C(OH)$CH_2CH_2CH_2$-CH_2CH_2 **XX** ⇄ N=CC=CC=C$(CH_2)_4CH_2$ **XXII** ⇄ NHC=C C=C—C=CH$(CH_2)_3CH_2$ **XXIII** → NHC=C=C—C=CHCH-(OOH)$CH_2CH_2CH_2$ → NHC=CC=C—C=CHCOCH$_2$CH$_2$CH$_2$ → **III**. Такой ход р-ции подтверждается образованием 2,4-диметил-3-карбэтокси-5-(циклооктено-1)-пиррола (**XXIV**) при конденсации **I** с **XII**; **XIV** из **XIII** и **I** и 3-метилиндолил-2-циклопентена-1 (**XXV**) из **XIII** и **IX**; образованием соответствующего **XXII** продукта конденсации (**XXVI**) **I** с β-тетралоном (**XXVII**). **I** реагирует с циклогексеноном, образуя краситель, отличный от **III**, что, как будто, исключает второй возможный путь образования ЦК через дегидрирование **XXII** с образованием Δ-2-циклогексенона, присоединением пиррола по двойной связи последнего и дегидрированием продукта р-ции. Масляный альдегид и метилэтилкетон не дают ЦК с пирролами, стеарилметилкетон образует немного красителя; ацетонилацетон, эфиры левулиновой и β-кетопимелиновой к-ты гладко дали пока еще не выделенные красители. Циклогександион-1,2 (**XXVIII**) образует с **I** главным образом 1,1-(3,5,3′,5′тетраметил-4,4′-дикарбэтоксидипиррил-2,2′)-циклогексанон-2 (**XXIX**), аналогично из **XIII** и **XXVIII** получен 1,1-(2,2′-диметилдииндолил-3,3)-циклогексанон-2 (**XXX**). **I** реагирует с 1,4-циклогександионом (**XXXI**), давая 1,4-(3,5,3′,5′-тетраметил-4,4′-дикарбэтоксидипиррил-2,2′)-циклогексадиен-1,3 (**XXXII**); аналогично из **XIII** и **XXXI** получен 1,4-(2,2′-диметилдииндолил-3,3′)-циклогексадиен-1,3 (**XXXIII**). Более реакционноспособный **XI** конденсируется с **XXVIII**, давая немного ЦК, и с **XXXI**, образуя смесь красителей. ЦК ряда пиррола не дают комплексов с металлами, что объясняется далеким расположением атомов N вследствие плоскостности изоциклич. кольца, обусловливающего *транс*-положение у двойной связи кольца. Окисление **XXXII** в спирт. или уксуснокислом р-ре в присутствии H_2SO_4 посредством H_2O_2 привело к лабильному красителю, для которого принята предположительно ф-лы (**XXXIV**).

XXXIV

Смесь спирт. р-ра 1,7 *г* **I**, 0,5 *г* **II**, 0,80 *мл* конц. HBr нагревают 5 мин. при ~100°, получают 2 *г* **III**, т. пл. 257°, $\lambda_{макс}$ 574 *мμ*; аналогично получают **III** из **I** и дигидрорезорцина. Получены: при использовании конц. HCl—**IV**, т. пл. 235°, $\lambda_{макс}$ 577*мμ*; с 10%-ной HNO_3 — **V**, т. пл. 205°, $\lambda_{макс}$576 *мμ′*; с 2 н. H_2SO_4 — **VII**, т. пл. 207°, $\lambda_{макс}$577 *мμ*; с 7%-ной $HClO_4$ — **VI**, т. пл. 241°, $\lambda_{макс}$ 275 *мμ*. 58,1 *мг* **III** в 50 *мл* спирта обрабатывают 1,16 *мл* 0,1 н. NaOH, получают **XVII**, выход колич., т. пл. 224°. 150 *мг* **III** в 1 *мл* спирта нагревают при ~100° с избытком порошка Zn до обесцвечивания, фильтрат разбавляют водой, получают лейкооснование, выход 70%, т. пл. 218° (из водн. сп.). Гидрирование **XVII** в кипящем спирте в присутствии скелетного Ni дало в-во $C_{24}H_{32}O_4N_2$, т. пл.194°, не дающее депрессии при плавлении с лейкооснованием. Аналогично **III** получены (перечисляются в-во, выход в %, т. пл. °C, $\lambda_{макс}$в *мμ*): 3,5,3′,5′-тетраметилдипиррил-2,2′-гексациклотриметинбромид, 40, 230, 567; 3,5,3′,5′-тетраметил-4,4′-дикарбэтоксидипиррил-2,2′-*ms*-2-метилгексациклотриметинбромид,—, 150, 590; 3,5,3′,5′-тетраметилдипиррил-2,2′-*ms*-2-метилгексациклотриметинбромид,—,180, 575; 2′5,2′,5′-тетраметилдипиррил-3,3′-пентациклометинбромид,—,—,507; 2,4,2′,4′-тетраметил-5,5′-дикарбэтоксидипиррил-3,3′-гексациклотриметинбромид,—,258, 583; карбинольное основание, т. пл. 219° (разл.); 3,5,3′,5′-тетраметил-4,4′-дикарбэтоксидипиррил-2,2′-пентациклотриметинбромид, 25, 330, 530; карбинольное основание, т. пл. 340° (разл.); 3,5,3′,5′-тетраметилдипиррил-2,2′-пентациклотриметинбромид, 25, 310, 520; 3,5,3′,5′,-тетраметил-4,4′-дикарбэтоксидипиррил-2,2′-гептациклотриметинбромид,—,—,574; 3,5,3′,5′-тетраметилдипиррил-2,2′-октациклотриметинбромид,—,—,500. Аналогично **III** (в присутствии 1 капли HBr) получены из 1,7 *г* **I** — 2,5 *г* **XVIII**, т. пл. 177° (из сп.); **XIX**, выход 63%, т. пл. 207°. 1,67 *г* **I**, 0,63 *г* **XII**, 3 *мл* спирта и 1 *мл* HBr нагревают (~100°, 2 часа), получают 500 *мг* **XXIV**, т. пл. 134° (из сп.); аналогично из 170 *мг* **I** и 150 *мг* **XXVII** в 1 *мл* спирта +0,5 *мл* BHr (100°, 10 мин.) получен **XXVI**, т. пл. 131° (из сп.). Аналогично **XXVI** получены (в-во, выход в *мг* (из *мг* **I**) или в %, т. пл. °C): **XXIX**, 130 (из 420), 221 (из водн. сп.); **XXXII**, 50 (из 330), 268; из 2-метил-3-карбэтоксипиррола и **XXXI** — 1,4-(5,5′-диметил-4,4′-дикарбэтоксидипиррил-2,2′)-циклогексадиен-1,3, 85, 332; из 2,4-диметил-3-бензоилпиррола и **XXXI** — 1,4-(3,5,3′,5′-тетраметил-4,4′-дибензоилдипиррил-2,2′)-циклогексадиен-1,3, 20,—, оранжевые иглы. Аналогично **III** получены (в-во, выход в %, т. пл. °C, $\lambda_{макс}$ в *мμ*): 3,5,3′5,′-тетраметилдипиррил-2,2′-кетогексациклотриметинбромид, выход умеренный,—,—,570, коричнево-красные иглы; дииндолил-(3,3′)-гексациклотриметинбромид, 30, 252, 562; 2,2′-диметилдииндолил-3,3′-гексациклотриметинбромид, 35, 257, 580; лейкооснование 232 (разл.); дииндолил-3,3′-пентациклотриметинбромид, 20, 300, 525; 2,2′-диметилдииндолил-3,3′-пентациклотриметинбромид, 20, 330, 525; карбинольное основание, т. пл. 305° (разл.); лейкооснование, т. пл. 335° (разл.); как **XXVI** получены (в-во, выход в *мг*, т. пл. °C): **XV** (нагревание 30 мин.), 120 (из 0,26 *г* **XIV**), 215; **XXV**, умеренный, ~250°; **XXX**, 20, 175; **XXXIII**, 50, 261.

Л. Я.

43169. Вещества гипотенсивного действия. V. Четвертичные соли гидрированных *бис*-изоиндолов. Райс, Гроган, Рид (Hypotensive agents V. Hydrogenated *bis*-isoindole quaternary salts. Rice Leonard M., Grogan Charles H., Reid E. Emmet), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 616—621 (англ.)

Взаимодействием оснований ряда N-метилизоиндола (**I**) с α, ω-дигалоидалканами (**IIа—ж**) получены многочисленные производные типа $RN^+(CH_3)(CH_2)_nN^+(CH_3)R$ $2Г^-$ (**III**). В числе **I** применены: N-метилпергидроизоиндол (**Iа**), N-метил-4,7,8,9-тетрагидроизоиндолин (**Iб**), N-метил-4,7-эндоксипергидроиндол (**Iв**), N, 4-диметил-4,7-эндоксипергидроизоиндол (**Iг**), N, 4,7-триметил-4,7-эндоксипергидроиндол (**Iд**), N-метил-4,7,8,9-тетрагидро-4,7-эндометиленизоиндолин (**Iе**), N-метилизоиндол (**Iж**). Использованы **II** с общей ф-лой Г $(CH_2)_n$ Г, где **а**) $n = 3$, **б**) $n = 4$, **в**) $n = 5$, **г**) $n = 6$, **д**) $n = 9$, **е**) $n = 10$, **ж**) $(CH_2)_n$= =$CH_2C_6H_4CH_2$; значения Г = J, Br. При р-ции **I**

с CH_2J_2(IIз) и $C_2H_4Br_2$ (IIи) образуются лишь соединения типа $Г(CH_2)_nN^+(CH_3)RГ^-$ (IV); тем не менее III с $n = 2$ получены при действии $NH_2(CH)_2NH_2$ на гексагидрофталевый ангидрид (V) с последующим гидрированием $LiAlH_4$ и обработкой CH_3J; по этой же схеме на основе V и $NH_2(CH_2)_6NH_2$ (VI) синтезирован III, идентичный с в-вом, полученным из Iа и IIг. Синтез I осуществлен действием CH_3NH_2 на соответствующие ангидриды и гидрированием образовавшихся имидов $LiAlH_4$. Синтезированы также N-диалкиламиноалкил-3,6-эндоксигексагидрофталимиды (VIIа-е) и восстановлением их $LiAlH_4$ — N-диалкиламиноалкил-4,7-эндоксипергидроизоиндолы (VIIIа-е); значения диалкиламиноалкильных групп в VII и VIII следующие: а $(C_2H_5)_2NC_2H_4$; б $(CH_3)_2NC_3H_6$; в $(C_2H_5)_2NC_3H_6$; г $O(CH_2CH_2)_2NC_2H_4$; д 3-$(C_4H_9)_2NC_3H_6$; е $O(CH_2CH_2)_2NC_3H_6$. Испытания соединений III и типа $RN^+(CH_3)(CH_2)_4N^+(CH_3)R'_2$ $2Г^-$ (IX) (последние получены метилированием VIII) показывают, что наилучшим соотношением токсичности и гипотенсивного действия обладают соединения, которые имеют n=2 или 3, $R' = CH_3$ или C_2H_5, и R которых содержит O-мостик. К 118,4 *г* 3-метил-3,6-эндоксигексагидрофталевого ангидрида добавляют при охлаждении 100 *г* 25%-ного водн. CH_3NH_2, по окончании р-ции кипятят с отгонкой воды, поднимают т-ру до 240—250° и при охлаждении выделяют N,3-диметил-3,6-эндоксигексагидрофталимид (X), выход 83%, т. пл. 108° (из бзл.-петр. эф.); аналогично получены фталимиды на основе ангидридов типа Iв, т. пл. 135°, и Iд, т. пл. 128,5°. Р-р 36 *г* $LiAlH_4$ в 1,5 *л* абс. эфира применяется для экстрагирования 60 *г* X, помещенного в патрон Сокслета, кипятят 6 час., затем отгоняют эфир 2 часа и выделяют Iг, выход 68%; аналоги X типа Iа и Iб вводят в р-цию восстановления в эфирном р-ре, типа Iв и Iе добавляют в C_6H_6 или C_6H_6—эфирном р-ре, с остальными поступают аналогично получению Iг. Получены I (перечисляются I, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, т. пл. пикрата, т. пл. подметилата): а, 72/20, 1,4770, 225—227, 230—232; б, 60—63/11, 1,4849, 206—208, 213—214; в, 82—83/10 (т. пл. 30—32°), —, 208,5—210, 192—193; г, 100—102/16, 1,4782, 209—211, 157—157,5; д, 90—91/7, 1,4743, 196—197, 191—193; е, 70—74/10, 1,5003, 224—225, 252,5—254; ж, 92—95/25,—, 128—129, 253—255. Р-р 0,03 моля Iг и 0,015 моля IIв (Г = J) в 20 *мл* ацетона оставляют на 1 час, нагревают до кипения, оставляют на 4 часа и отфильтровывают соответствующий III. Аналогично по 0,03 моля Iг и IIи кипятят в ацетоне 15 мин. и выделяют соответствующий IV. Смесь конц. р-ров 0,2 моля V и 0,1 моля VI в C_6H_6 нагревают до удаления C_6H_6 и еще 1 час при 190°, получают *бис*-1,6-(гексагидрофталимидо)-гексан, т. пл. 81—82,5° (из бзл.-петр. эф.); аналогично получают *бис*-1,2-(гексагидрофталимидо)-этан (XI), т. пл. 147—148° (из сп.). При гидрировании XI $LiAlH_4$ в тетрагидропиране получают *бис*-1,2-(пергидроизоиндолил)-этан, т. кип. 120—132°/0,1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 300—301°; дииодметилат, т. пл. 269,5 —271°. Точно так же получают *бис*-1,6-(пергидроизоиндолил)-гексан, т. кип. 160—165°/0,05 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 203—204°; дииодметилат, т. пл. 249° (из CH_3OH). Получены следующие IV (перечисляются исходный I, исходный II, т. пл. IV в °С: а, з, 151—152; а, и, 181—182; б, з. 147—149; б, и, 166—168; в, з, 177—178; в, и, 210—212; г, з, 167—167,5; г, и, 205—207; д, з, 180—181; д, и, 194—195; е, з, 197—200, е, и, 207—209; ж, з, 161—162; ж, и, 223—224. Исходя из Iа получены следующие III (перечисляются II, т. пл. дииодида (многие с разл.), в °С, т. пл. дибромида в °С: а, 264—265, 284—285; б, 266—267, 290—291; в, 290—291, 284—285; г, 250—252, 264—264,5; д, 224,5—225,5, 234—235; е, 217—218, 237—238; ж,—, 269—270. На основе Iб получены следующие III (обозначения те же, что и в случае Iа): а, 256—257,5, 250—251; б, 242—243, 260—261; в, 253—254, 241—241,5; г, 232—233, 236—238; д, 185,5—187, 195—196; е, 218—219, 201—203; ж,—, 252—253. На основе других I получены III (перечисляются I, II, т. пл. дииодида в °С): в, а, 255—256; в, б, 294—295; в, в, 233—234; в, г, 263—264; в, д, 227—229; в, е, 235—236; в, ж, 267—268; г, а, 265—267; г, б, 255—256; г, в, 257-258; г, г, 232—233; г, д, 210—211; г, е, 223—224; д, а, 261—262, д, б, 217—219; д, в, 257—259; д, г, 234—235; д, д 215—217; д, е, 238—239; е, а, 301—303; е, б, 294—296; е, в, 291—292; е, г, 260—261; е, д, 222—223; е, е, 225—226; ж, а, 240—241; ж, б, 224—226; ж, в, 227—228; ж, г, 251—253; ж, д, 215—216; ж, е, 217—218. Получены VII (перечисляются VII, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. хлоргидрата в °С): а, 141—146/0,4, 199—200; б, 134—140/0,1, 212—213; в, 159—163/0,5, 160—161; г, 168—173/0,1 (т. пл. 120—122°), 250—252; д, 185—190/0,4, 158—159; е, 175—185/0,2, 233. Получены VIII (перечисляются VIII, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. хлоргидрата в °С (многие с разл.), т. пл. дииодметилата в °С): а, 88—93/0,1, 207—208, 234—236; б, 87—94/0,1, 241—243, 264—266; в, 93—97/0,2,—, 217—219; г, 117—122/0,3 (т. пл. 76—78°), 261 —263, 229—230 (монoиодметилат, т. пл. 161—163°); д, 126—130/0,1,—, 166—168; е, 128—133/0,1, 249—250, 231—233. Сообщение IV, РЖХим, 1956, 9803. С. Г.

43170. Циклизация 1,4- и 1,5-ди-(α-антрахинониламино)-антрахинонов в производные карбазола. Брэдли, Пандит (The cyclisation of 1 : 4- and 1 : 5-di-(α-anthraquinonylamino)-anthraquinones to derivatives of carbazole. Bradley William, Pandit P. N.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3399—3405 (англ.)

Циклизацией 1,4- (I) и 1,5-(II)-ди-(α-антрахиониламино)-антрахинонов в присутствии $AlCl_3$, $TiCl_4$ или KOH синтезированы соответственно 6,23-дигидроантра-(2', 1', 4, 5)-пирроло-(1,2-с)-динафто-(2,3-а, 2',3'-i)-карбазол-5,7,12,17,22,24-трихинон (III) и 6,18-дигидробисантра - (2',1',4,5) - пирроло - (2',3' 2,3- а, - h) - антра-5,7,12,17,19,24-трихинон (IV). Строение III и IV установлено встречными синтезами. Для синтеза III взаимодействием 1-амино-4-бензамидо-(V) и 1-хлор-(VI)-антрахинонов (или 1-амино- и 1-бензамидо-4-хлорантрахинонов) получен 4-бензамидо-1,1'-диантрахинониламин (VII), гидролизованный в 4-аминопроизводное (VIII), превращенное по Зандмейеру в 4-хлор-1,1'-диантрахиониламин (IX), кипячением которого с $TiCl_4$ получен 6-хлординафто-(2,3-а,2',3'-i)-карбазол-5,10, 15,17-дихинон (X), превращенный нагреванием с α-аминоантрахиноном (XI) в присутствии Cu-порошка в 6-(α-антрахиониламино)-производное (XII), циклизованное в III нагреванием с $TiCl_4$. XII получен также циклизацией VII в пиридине в присутствии $AlCl_3$ в 6-бензамидодинафто-(2,3-а,2',3'-i)-карбазол-5,10, 15,17-дихинон, гидролизованный нагреванием при 100° с конц. H_2SO_4 в 6-аминопроизводное (XIII), конденсированное с VI в XII. Строение XIII подтверждено дезаминированием в 1,2-7,8-дифталоилкарбазол (XIV), синтезированный также циклизацией 1,1'-диантрахинониламина в присутствии $AlCl_3$. Синтез IV осуществлен конденсацией 1-хлор-5-бензамидоантрахинона (XV) с XI в 5-бензамидо-1,1'-диантрахинониламин (XVI), циклизованный в присутствии $AlCl_3$ в 4-бензамидодинафто-(2,3-а, 2',3'-i)-карбазол-5,10,15,17-дихинон (XVII), гидролизованный нагреванием (4 часа) с конц. H_2SO_4 в соответствующий амин (XVIII), дезаминированный, аналогично XIII, в XIV; нагреванием XVIII с VI синтезирован 4-(α-антрахиониламино)-динафто-(2,3-а, 2',3'-i)-карбазол-5,10,15,17-дихинон (XIX), циклизованный в IV. I синтезирован конден-

сацией 1,4-диаминоантрахинона (**XX**) с **VI**; **II** — аналогичной р-цией 1,5-дихлорантрахинона (**XXI**) с **XI**. Кипячением (24 часа) 14,5 *г* 1-хлор-4-нитроантрахинона, 11,1 *г* **XI**, 2,6 *г* Na_2CO_3, и 2,5 *г* Cu-порошка в 300 *мл* $C_6H_5NO_2$ получен 4-нитро-1,1′-диантрахинонилоамин, выход 13,5 *г*. Аналогично из 2-хлор-5-нитроантрахинона синтезирован 5-нитроизомер. 2 *г* 5-амино-1,1′-диантрахинониламина превращены по Зандмейеру в 5-хлорпроизводное, выход 2 *г*, т. пл. ≈384° (из o-$C_6H_4Cl_2$ (**XXII**)), циклизованное кипячением (2 часа) в **XXII** с $TiCl_4$ и последующим нагреванием с CrO_3 в смеси 30 *мл* CH_3COOH с 0,5 *мл* H_2SO_4 в 4-хлординафто-2,3-а,2′,3′-i)-карбазол-5,10,15,17-дихинон. **XIII** превращен в 6-нитропроизводное. Смесь 15 *г* **XX**, 32 *г* **VI**, 9 *г* CH_3COOK и 5 *г* Cu_2Cl_2 в 600 *мл* $C_6H_5NO_2$ кипятят 20 час. и получают **I**, выход 36,5 *г*, т. пл. > >400° (из $C_6H_5NO_2$). Смесь 27,7 *г* **XXI**, 45 *г* **XI**, 11 *г* Na_2CO_3 и 2 *г* Cu-порошка в 0,5 *л* $C_6H_5NO_2$ кипятят 36 час. и получают **II**, выход 61 *г*. 3 *г* **I**, 10 *г* $AlCl_3$ в 25 *мл* пиридина кипятят 3 часа (или смесь 5 *г* **I**, 50 *г* KOH и 5 *мл* воды нагревают 1,5 часа до 260° и размешивают 3 часа), смешивают с водой, подкисляют, осадок нагревают с 5 *г* CrO_3 в 150 *мл* CH_3COOH и получают **III**. Смесь 10 *г* **II** и 40 *г* $TiCl_4$ в 300 *мл* **XXII** кипятят 3 часа, нагревают при 70° с NaOH и NaOCl и получают **IV**, выход 12,5 *г*. Смесь 34,2 *г* **V**, 24,2 *г* **VI**, 6 *г* Na_2CO_3 и 2 *г* Cu-порошка в 0,6 *л* $C_6H_5NO_2$ кипятят 24 часа и получают **VII**, выход 55 *г*. 20 *г* **VII** в 200 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 4 часа при 100°, выливают на лед, осадок растворяют в 40 *мл* конц. H_2SO_4, приливают в течение 3 час. 15 *мл* воды, выпавший сульфат гидролизуют водой и получают **VIII**, выход 4,3 *г*. К р-ру 6 *г* **VIII** в 60 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют (1 час, 0°) 3 *г* $NaNO_2$, через ~16 час. (0°) размешивают с раствором 10 *г* Cu_2Cl_2 в 100 *мл* HCl, постепенно нагревая до 70°, и получают **IX**, выход 5,5 *г*. 2 *г* **IX** и 8 *мл* $TiCl_4$ в 40 *мл* **XXII** кипятят 3 часа и получают **X**, выход 1,1 *г*. 1,8 *г* **XIII**, 0,9 *г* **VI**, 0,23 *г* Na_2CO_3 и 0,2 *г* Cu-порошка в 30 *мл* $C_6H_5NO_2$ кипятят 24 часа, получают **XII**, выход 1,8 *г*. Смесь 0,5 *г* **XII**, 1 *мл* $TiCl_4$ и 9 *мл* **XXII** кипятят 3 часа и получают **III**. К р-ру 0,5 *г* **XIII** в 10 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют при 0° 0,25 *г* $NaNO_2$, через 4 часа выливают на лед, размешивают 3 часа при 0° с 70 *мл* 30%-ный H_3PO_2 и получают **XIV**, выход 0,4 *г*. 18 *г* **XV**, 11,5 *г* **XI**, 2,6 *г* Na_2CO_3 и 1 *г* Cu-порошка в 350 *мл* $C_6H_5NO_3$ кипятят 24 часа и получают **XVI**, выход 27,4 *г*. 10 *г* **XVI** и 25 *г* $AlCl_3$ в 75 *мл* пиридина нагревают 1,5 часа при 140°, р-р выливают в воду, подкисляют, нагревают 2 часа при 70° с р-ром NaOCl и получают **XVII**, выход 6 *г*. 0,16 *г* **XVIII**, 0,08 *г* **VI**, 0,02 *г* Na_2CO_3 и немного Cu-порошка кипятят 24 часа в $C_6H_5NO_2$ и отделяют **XIX**. 0,15 *г* $TiCl_4$ и 0,06 *г* **XIX** в 2 *мл* **XXII** кипятят 3 часа и получают **IV**. Д. В.

43171. Спазмолитики. VII. Аминоэтиловые эфиры замещенных гликолевых и уксусных кислот. Моффетт, Уайт, Аспергрен, Вишер (Antispasmodics. VII. Aminoethyl esters of substituted glycolic and acetic acids. Moffett Robert Bruce, White John L., Aspergren Brooke D., Visscher Frank E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1565—1568 (англ.)

Синтезирован ряд солей аминоэтиловых эфиров замещ. гликолевых и уксусных к-т в поисках новых препаратов, обладающих спазмолитич. и противосекреторной активностью. Эфиры дизамещ. уксусных к-т получены через хлорангидриды соответствующих к-т (см. сообщение VI РЖХим, 1956, 29009). Эфиры замещ. гликолевых к-т синтезированы нагреванием смеси к-ты и хлоргидрата соответствующего аминоэтилхлорида в присутствии избытка K_2CO_3. Бромметилаты (БМ) получались как описано ранее (см. ссылку выше). Образующаяся смесь стереоизомеров, как правило, не разделялась на компоненты. Смесь 1 моля 2,2,4,6-тетраметилпиперидина и 1 моля $HOCH_2CH_2Cl$ медленно нагревают до 155°, охлаждают, добавляют избыток 50%-ного р-ра NaOH, экстрагируют эфиром, получают 2-(2,2,4,6-тетраметилпиперидил-1)-этанол, выход 34%, т. кип. 120°/12 *мм*, n_D^{25} 1,4761. Аналогично из гексаметиленимина и $HOCH_2CH_2Cl$ получают 2-(гексаметиленимино)-этанол, т. кип. 103°/15 *мм*, n_D^{25} 1,4826. В р-р 0,6 моля 2-(2,2-диметилпирролидил-1)-этанола в 250 *мл* сухого C_6H_6 пропускают HCl (газ) до тех пор, пока р-р не станет сильно кислым, постепенно добавляют 1 моль $SOCl_2$, нагревают 1 час на паровой бане и оставляют на 12 час. при 20°, добавляют эфир, получают хлоргидрат 2-(2,2-диметилпирролидил-1)-этилхлорида (**I**), выход ~100%, т. пл. 201—202°. Р-р $(CH_3)_2CHCH_2CH_2MgBr$ (из 1,4 моля Mg, 1,4 моля $(CH_3)_2CHCH_2CH_2Br$ в 500 *мл* тетрагидрофурана) при охлаждении и перемешивании прибавляют к р-ру 0,65 моля $C_6H_5COCOOH$ в 200 *мл* тетрагидрофурана, перемешивают 1 час при 20°, выливают в ледяную воду, подкисляют, эстрагируют эфиром, эфирный р-р встряхивают с р-ром Na_2CO_3 и из водн. р-ра выделяют α-изоамилминдальную к-ту (**II**), выход 19,4%, т. пл. 125,5—126,5° (из гексана). Смесь 0,036 моля **II**, 0,036 моля **I**, 0,15 моля безводн. K_2CO_3 и 100 *мл* *изо*-$C_4H_9COCH_3$ (при получении других эфиров α-оксикислот применяют ацетон или $CH_3COC_2H_5$), кипятят 8 час., добавляют воду, экстрагируют эфиром, в эфирный экстракт пропускают HCl (газ) до сильнокислой р-ции, получают хлоргидрат 2-(2,2-диметилпирролидил-1)-этилового эфира **II**, выход 81%, т. пл. 113,5—116° (из смеси $CH_3COOC_2H_5$-технич. гептан); LD_{50} 233 *мг/кг*, спазмолитич. активность (активность сульфата атропина=1) 0,14, противосекреторная активность (ED_{50}—доза, необходимая для снижения выделения желудочного сока на 50% 4 *мг/кг*). Получены также следующие аминоэфиры (последовательно указаны соль аминоэфира, выход в %, т. пл. в °C, LD_{50} в *мг/кг*, спазмолитич. активность, ED_{50} в *мг/кг*): хлоргидрат (ХГ) 2-(пирролидил-1)-этилового эфира миндальной к-ты (**III**—к-та), 35, 144—144,5 (из *изо*-C_3H_7OH), —, <0,01, —; ХГ 2-(пирролидил-1)-этилового эфира α-фенил-**III**, 28, 173—173,5 (из смеси *изо*-C_3H_7OH-$CH_3COC_2H_5$), 36, 0, 12, — (оба в-ва получены взаимодействием 2-(пирролидил-1)-этилхлорида с соответствующей к-той (см. Burtner R. R., Cusic J. W., J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 262); ХГ 2-(2,2-диметилпирролидил-1)-этилового эфира α-фенил-**III**, 70, 143—145 (из смеси $CH_3COC_2H_5$-$CH_3COOC_2H_5$), 167, 0,2, >1; ХГ 2-(пирролидил-1)-этилового эфира **II**, 60, 161—161,5 (из $CH_3COC_2H_5$), 64, 0,17, >3; ХГ 2-(2-метилпирролидил-1)-этилового эфира **II**, 61, 140—141 (из смеси $CH_3COOC_2H_5$-эф.), 64, 0,5, >3; БМ этого эфира, 70, 148—151 (из бзл.), —, 1, 2; ХГ 2-(2,2-диметилпирролидил-1)-этилового эфира

α-циклопентил-III, 60, 162—163,5 (из $CH_3COC_2H_5$), 112, 1, 0,5; БМ этого эфира, 60, 192—194 (из смеси *изо*-C_3H_7OH-$CH_3COC_2H_5$), 65, 0,75, 0,2; БМ 2-(N-метил-N-фенил)-аминоэтилового эфира α-метил-III, —, 195—197 (из сп.), 167, 2, 1; цитрат 2-(пирролидил-1)-этилового эфира α-метилолфенилуксусной к-ты (IV — к-та), —, —, —, 0,01, > 5; ХГ 2-(2-метилпирролидил-1)-этилового эфира IV, 27, 139—141 (из смеси CH_3OH-$CH_3COC_2H_5$), 650, 0.2, 2, ХГ 2-(2-метилпиперидил-1)-этилового эфира *н*-пропилциклопентилуксусной к-ты (V — к-та), 80, 130,5—132 (из $CH_3COOC_2H_5$) (свободное основание, выход 89%, т. кип. 131°/0,7 *мм*, n_D^{25} 1,4733), 650, < 0,01, —; ХГ 2-(2-метилпиперидил-1)-этилового эфира фенил-Δ^2-циклогексенилуксусной к-ты (VI — к-та), 98, 142,5—143,5 (из ацетона) (свободное основание, выход 93%, т. кип. 164°/0,07 *мм*, n_D^{25} 1,5274; при фракционной кристаллизации ХГ из ацетона и $CH_3COOC_2H_5$ получено два диастереоизомера с т. пл. 142,5—143,5° и 131—132,5°, активность которых приблизительно одинакова), 200, 0,2, 2; БМ, 92, 140—143 (из смеси сп.-$CH_3COC_2H_5$), 65, 0,3, 1,5; ХГ 2-(2,6-диметилпиперидил-1)-этилового эфира фенил-Δ^2-циклопентенилуксусной к-ты, —, 120—122 (из $CH_3COC_2H_5$) (свободное основание, выход 71%, т. кип. 163°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,5202), 200, —, —; БМ, —, 135—137 (из бзл.), 65, 0,5, 1; ХГ 2-(2,2,4,6-тетраметилпиперидил-1)-этилового эфира V, —, 124—134 (из смеси *изо*-C_3H_7OH-$CH_3COC_2H_5$), 167, —, > 5; ХГ 2-(пиперидил-1)-этилового эфира V, 71, 156—158 (из смеси $CH_3COC_2H_5$-$CH_3COOC_2H_5$) (свободное основание, выход 85%, т. кип. 125°/0,08 *мм*, n_D^{25} 1,4763) 100, 0,07, —; ХГ 2-(пиперидил-1)-этилового эфира фенил-Δ^2-циклопентенилуксусной к-ты, 76, 110—118 (из $CH_3COOC_2H_5$) (свободное основание, выход 89%, т. кип. 135°/0,02 *мм*, n_D^{25} 1,5259), 200, 0,07, —; ХГ 2-(пиперидил-1)-этилового эфира VI, 75, 143,5—144,5 (из $CH_3COC_2H_5$) (свободное основание, выход 84%, т. кип. 148°/0,012 *мм*), 300, 0,1, —; БМ 2-(N-метил-N-изопропил)-аминоэтилового эфира фенилциклопентилуксусной к-ты, 63, 197—199 (из смеси сп.-эф), 65, 3,5, 0,15; БМ 2-(N, N-диизопропил)-аминоэтилового эфира VI, 32, 177—179 (из смеси сп.-эф.) (свободное основание получают из хлорангидрида VI и β-диизопропиламиноэтанола, выход 77,5%, т. кип. 136°/0,03 *мм*, n_D^{25} 1,5104), 65, 1, 1. Г. Ш.

43172. Синтез 3-(β-метоксиэтил)-4-метилпиридина. Рубцов М. В., Яхонтов Л. Н., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 9, 1820—1827

3-(β-метоксиэтил)-4-метилпиридин (I) синтезирован из 2,6-дихлор-3-(β-хлорэтил)-4-метилпиридина (II) последовательно через 2,6-дихлор-3-(β-ацетоксиэтил)-4-метилпиридин (III), 2,6-дихлор-3-(β-оксиэтил)-4-метилпиридин (IV), Na-алкоголят последнего (V) и 2,6-дихлор-3-(β-метоксиэтил)-4-метилпиридин (VI). При каталитич. дегалоидировании VI получен I. V получен двумя способами: а) взаимодействием IV с Na; б) обработкой IV *трет*-$C_5H_{11}OK$ (VII) или *изо*-C_3H_7ONa (VIII). При способе (а) образуется смесь IV, V, 6-хлор-4-метил-2,3-(2′, 3′-дигидрофурано)-пиридина (IX) и дипиридилов (X). Последующей обработкой смеси CH_3J V переведен в VI. При способе (б) с последующей обработкой CH_3J продуктов р-ции получают IX и VI, соотношения которых изменяются в зависимости от т-ры, при которой проводят р-цию. Дегалоидирование IX привело к 4-метил-2,3-(2′, 3′-дигидрофурано)-пиридину (XI), который с $POCl_3$ образовал 2-хлор-3-(β-хлорэтил)-4-метилпиридин (XII). Обработка II CH_3ONa привела к 2,6-дихлор-3-винил-4-метилпиридину (XIII) с примесью 10% I. Атом Cl в β-хлорэтильной группе II легче отщепляется в виде HCl, чем вступает в р-ции замещения, что подтверждено р-циями II с NaJ, CH_3COOAg, Ag_2O, NaOH. Строение XIII доказано переводом в β-коллидин при гидрировании над Pd и превращением в 2,6-дихлор-3-(α, β-дибромэтил)-4-метилпиридин (XIV) при обработке Br_2. 11,2 *г* II и 2 *г* KOH в 200 *мл* спирта кипятили 8 час., подкислили 10 *мл* конц. HCl, получено 98% XIII, т. кип. 142—143°/16 *мм*. 5,6 *г* II, 4,2 *г* Ag_2O и 50 *мл* пиридина кипятили 6 час., получили 2,7 *г* XIII и 2,3 *г* II. 1,88 *г* XIII обработали 2,4 *г* Br_2 в $CHCl_3$ (1 час, 16—17°), получили 3,32 *г* XIV, т. кип. 177—178°/15 *мм*. 360,9 *г* III кипятили 3 часа с 1,5 *л* 2%-ного р-ра HCl в спирте, получено 98,9% IV, т. пл. 73—75°, т. кип. 186—187°/10 *мм*. 10,3 *г* IV, 7,1 *мл* C_6H_5COCl и 50 *мл* C_6H_6 кипятили 2 часа, получили 13 *г* 2,6-дихлор-3-(β-бензоилоксиэтил)-4-метилпиридина, т. кип. 234—235°/8 *мм*, т. пл. 110° (из сп.). К VII (из 8 *г* *трет*-$C_5H_{11}OH$ и 3 *г* K) в 60 *мл* толуола при 110° прибавили 10,3 *г* IV в 150 *мл* толуола, через 2 часа при ~20° обработали 4,5 *мл* CH_3J, через 12 час. получили 96,7% IX, т. кип. 167—169°/10 *мм*, т. пл. 45,5—46°; хлоргидрат, т. пл. 98—98,5°. Гидрированием 9,3 *г* IX над Pd (из 2 *г* $PdCl_2$; 1 час, 16—17°, 15—20 *см* вод. ст.) получен хлоргидрат XI, выход 88,5%, т. пл. 141—142° (из сп.-эф.); XI, т. кип. 110,5—111°/7 *мм*, т. пл. 53—54°; пикролонат, т. пл. 160—161° (разл.). 4,3 *г* хлоргидрата XI с 20 *мл* $POCl_3$ при нагревании (180—190°, 5 час.) превращаются в XII, выход 77%, т. кип. 113—114°/4 *мм*, n^{20} *D* 1,5533; хлоргидрат, т. пл. 106,5—108°. К 5,1 *г* раздробленного Na прибавили р-р 40,3 *г* IV в 600 *мл* эфира, кипятили 60 час., охладили до 20°, обработали 10 *мл* CH_3J и кипятили 10 час. При перегонке собрали фракции а) 154—189°/10 *мм* (31,5 *г*), представляющую собой смесь IV, VI и IX; б) 250—270°/5 *мм* (4 *г*), состоящую из X. Для отделения VI от IV и IX смесь охлаждали, отделяли кристаллы IV (7,4 *г*), для полного удаления IV фильтрат кипятили 3 часа с 8,5 *г* C_6H_5COCl в 50 *мл* C_6H_6. При перегонке после бензоилирования получили 22,5 *г* смеси VI и IX. Р-р этой смеси в сухом эфире насыщали HCl (газом). Осадок хлоргидрата IX (2,74 *г*) отделили. Получено 40,7% VI, т. кип. 154—156°/10 *мм* n^{20} *D* 1,5392, d_4^{20} 1,255. К *трет*-$C_5H_{11}ONa$ (из 85 *мл* *трет*-$C_5H_{11}OH$ и 10,1 *г* Na) в 100 *мл* толуола при 20° прибавили р-р 70 *г* IV в 150 *мл* толуола, перемешивали 9 час. при ~20°, обрабатывали 35 *мл* CH_3J, через 12 час. разгонкой выделили 8,1 *г* IV, т. кип. 166—168°/5 *мм*, и 53,6 *г* смеси VI и IX. Выход хлоргидрата IX 45,9%, выход VI 28%. К VIII (из 50 *мл* *изо*-C_3H_7OH и 5,2 *г* Na) в 50 *мл* толуола при —5° прибавили 46 *г* IV в 100 *мл* толуола, через 6 час. (—5°) добавили 15 *мл* CH_3J, а еще через 12 час. при ~20° обработали 200 *мл* 25%-ного р-ра NaOH и извлекли эфиром. Получили 0,9 *г* IX, выделенного в виде хлоргидрата, и 71,6% VI. 4,35 *г* VI в 100 *мл* спирта гидрировали над Pd (из 1,7 *г* $PdCl_2$; 12 час., 16—17°, 40—50 *см* вод. ст.), получили 91,3% I, т. кип. 112—114°/12 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 118—119° (из бзл.-ацетона); иодметилат, т. пл. 129,5—131° (из эф.) Л. Я.

43173. Антитуберкулезные вещества. X. Некоторые 2,5-замещенные пиридина. Семонский, Черный (Antituberkulöse Stoffe. X. Einige 2,5-substituierte Pyridine. Semonsky M., Černy A.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 5, 1221—1226 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 16085.

43174. Синтезы с помощью 4-пиридилмагнийхлорида, 4-пиридиллития и 3-хинолиллития. Вибаут, Херинга (Syntheses, with the aid of (4-pyridyl)-magnesium chloride, of 4-lithiopyridine and of 3-lithioquinoline. Wibaut J. P., Heeringa

L. G.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 8—9, 1003—1020 (англ.)

При р-ции 4-хлорпиридина (I) с C_2H_5MgBr образуется с выходом 72—73% 4-пиридилмагнийхлорид (II). При действии CH_2O на II получается 4-пиридилметанол (III). Обработка II $HC(OC_2H_5)_3$ ведет к диэтилацеталю 4-пиридилметаналя (IV). При р-ции с $(CH_3)_2CO$, C_6H_5CHO, $C_6H_5COCH_3$ или $(C_6H_5)_2CO$ II дает диметил-4-пиридилкарбинол (V) фенил-4-пиридилкарбинол (VI), метилфенил-4-пиридилкарбинол (VII) или дифенил-4-пиридилкарбинол (VIII) соответственно. Из II и $C_6H_5CONH_2$ образуется 4-бензоилпиридин (IX); попытки получения IX из II и $C_6H_5COOC_2H_5$, C_6H_5COCl или C_6H_5CN не удались. Действием C_4H_9Li на 4-бромпиридин (X) получен 4-пиридиллитий (XI). Из XI и $C_6H_5COOC_2H_5$ образуется фенил-*бис*-(4-пиридил)-карбинол (XII). XI при р-ции с $(C_6H_5)_2CO$ или C_6H_5CN дает VIII или IX с большими выходами, чем при р-ции II с $(C_6H_5)_2CO$ или $C_6H_5CONH_2$ XI при действии α-нафтонитрила (XIII) превращается в 4-пиридил-1-нафтилкетон (XIV). Р-ция XI с 2-цианопиридином (XV), 3-цианопиридином (XVI) или 4-цианопиридином (XVII) приводит к 2-пиридил-4-пиридилкетону (XVIII), 3-пиридил-4-пиридилкетону (XIX) или *бис*-(4-пиридил)-кетону (XX) соответственно. XVIII, XIX или XX получены также действием XI на этиловый эфир пиколиновой к-ты (XXI), этиловый эфир никотиновой к-ты (XXII) или этиловый эфир изоникотиновой к-ты (XXIII). При р-ции C_4H_9Li с 3-бромхинолином (XXIV) образуется 3-хинолиллитий (XXV). Взаимодействие XXV с $(C_6H_5)_2CO$, C_6H_5CN или XVII ведет к 3-хинолилдифенилкарбинолу (XXVI), 3-хинолилфенилкетону (XXVII) или 3-хинолил-4-пиридилкетону (XXVIII) соответственно. К 0,4 *г-атома* Mg в 50—60 *мл* эфира прибавляют по каплям 3,8 *г* C_2H_5Br, затем приливают охлажд. до 0° р-р 0,1 моля I и 29,2 *г* C_2H_5Br в 80 *мл* эфира, кипятят 1 час, отгоняют эфир, остаток разлагают водой. получают пиридин, выход 71—72%. В другом опыте по удалении эфира к остатку добавлено 120 *мл* C_6H_6, жидкость отогнана до 72° (в парах) и добавлен C_6H_6 до первоначального объема; после кипячения (1 час) и разложения водой получен пиридин, выход 72—73%. В суспензию II (из 0,088 моля I) в C_6H_6 вводят при 20° 0,7 моля сухого газообразного CH_2O (из 22 *г* параформа), добавляют 2 *г* параформа, нагревают 3 дня при 70°, извлекают 3%-ной HCl, кислый р-р подщелачивают конц. NH_4OH, экстрагируют эфиром и получают III, выход 10,1%, т. пл. 40—44° (из смеси бзл.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 156,9—157, 9°. К суспензии II (из 0,1 моля I) в C_6H_6 постепенно добавляют при 20° 0,4 моля $HC(OC_2H_5)_3$, нагревают 24 часа при 50°, разлагают р-ром $(NH_4)_2SO_4$, извлекают вычисленным кол-вом разб. H_2SO_4, кислый р-р подщелачивают NH_4OH и получают IV, выход 15%, т. кип. 90,6—91,2°/5 *мм*, $n^{25}D$1,4774; пикрат, т. пл. 136,4—137,2° (из эф.). IV нагревают с 25%-ной HCl, прибавляют р-р *n*-$O_2NC_6H_4NHNH_2$ к HCl (к-те), получают хлоргидрат *n*-нитрофенилгидразона 4-пиридилметаналя, т. пл. 283,9°. К суспензии II в C_6H_6 (из 0,1 моля I) прибавляют при 20° 0,43 моля $(CH_3)_2CO$, нагревают 32 часа при 65°, получают V, выход 17%, т. пл. 135,2—135,4° (из бзл.); пикрат, т. пл. 124,4—124,7° (из сп.). К суспензии II в эфире (из 0,1 моля I) прибавляют при 0° р-р 0,4 моля C_6H_5CHO в 60 *мл* эфира, кипятят 1 час, разлагают при 0° водн. р-ром $(NH_4)_2SO_4$ и получают VI, выход 19%, т. пл. 119,9—120,2° (из бзл.); пикрат, т. пл. 145°. При проведении р-ции в C_6H_6 (44 часа при 70°) выход VI 27—28%. К суспензии II в C_6H_6 прибавляют при 20° р-р 0,4 моля $C_6H_5COCH_3$ в 60 *мл* C_6H_6, нагревают 30 час. при 70°, получают VII, выход 22—24%, т. пл. 144,2—144,4° (из смеси лигр.-бзл.). К суспензии II в C_6H_6 прибавляют при 50° р-р 0,4 моля $(C_6H_5)_2CO$ в 60 *мл* C_6H_6, кипятят 36 час., получают VIII, выход 33%, т. пл. 237,7—238,3° (из $CH_3COOC_2H_5$). К суспензии II с C_6H_6 при охлаждении прибавляют 0,2 моля порошкообразного $C_6H_5CONH_2$, дают т-ре подняться до 20°, нагревают 40 час. при 70°, после обычной обработки отгоняют легколетучие в-ва, к остатку добавляют фенилгидразин, получают фенилгидразон IX, выход 3—4%, т. пл. 184—185° (из смеси сп.-пиридин). Р-р 0,05 моля X в 100 *мл* эфира, охлажд. до—40°, прибавляют к охлажд. до —75° р-ру 0,05 моля C_4H_9Li в 60 *мл* эфира (30 мин.), перемешивают 15—20 мин при —75°, получают XI. Эфирный р-р 0,05 моля $C_6H_5COOC_2H_5$, охлажд. до —20°, быстро прибавляют в токе N_2 к р-ру XI, охлажд. до —75°, выдерживают 30 мин. при—75°, дают т-ре подняться до —20°, встряхивают с 60 *мл* воды, эфирный слой встряхивают с 10%-ной H_2SO_4 и из объединенных водн. р-ров выделяют XII, выход 31%, т. пл. 214,3—214,9° (из 50%-ного сп.); дипикрат, т. пл. 217,2—217,9° (из смеси сп.-ацетон, 7 : 3). Из 0,05 моля $(C_6H_5)_2CO$ в эфире и 0,5 моля XI получают VIII, выход 55%. Аналогично из XI синтезируют (последовательно указаны вторая компонента, полученное в-во, выход в %, т. пл. в °C): C_6H_5CN, IX, 27,6, 71,8—72,4 (из петр. эф.); XIII, XIV, 43, 49—50 (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 166,7—167,1°; оксим, т. пл. 194—195°; XV, XVIII, 28, 122—122,5 (из лигр.); XVI, XIX, 5, 120,9—121,3; XVII, XX, 29, 136,2—137,5 (из смеси лигр.-пиридин 85 : 15); фенилгидразон, т. пл. 250,3—250,8° (из смеси сп.-пиридин 85 : 15); XXI, XVIII, 15,—; XXII, XIX, 5,—; XXIII, XX, 31. Р-р 0,05 моля XXIV в 40 *мл* эфира, охлажд. до —35°, прибавляют (15 мин.) при перемешивании к эфирному р-ру 0,05 моля C_4H_9Li, охлажд. до —75°, перемешивают 30 мин. при —75°, получают XXV. Из XXV и $(C_6H_5)_2CO$ получают XXVI, выход 55%, т. пл. 161,6° (из смеси бзл.-лигр.); пикрат, т. пл. ~120° (разл.; из сп.). Из XXV и C_6H_5CN получают XXVII, выход 40%, т. пл. 75,6° (из лигр.); дихлоргидрат *n*-нитрофенилгидразона, т. пл. 205° (разл.). Из XXV и XVII получают XXVIII, выход 44%, т. пл. 146,7—147° (из смеси лигр.-бзл., 85 : 15, и из лигр.).

Г. Ш.

43175. Природа органического основания в соединениях Рейссерта. Эллиотт (Nature of the organic base in Reissert compounds. Elliott I. W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4408—4409 (англ.)

Синтезированы 1-бензоил-6-хлор-1,2-дигидрохинальдинонитрил (I) из 6-хлорхинолина (II), 1-бензоил-6-метил-1,2-дигидрохинальдинонитрил (III) из 6-метилхинолина (IV) и 2-бензоил-3-метил-1,2-дигидроизохинальдинонитрил (V) из 3-метилизохинолина (VI). 6-нитрохинолин, 8-нитрохинолин и β-карболин не образуют соединений Рейссерта. При гидролизе I, III и V конц. HCl получен C_6H_5CHO (VII) с выходом соответственно 98, 91 и 95%. Образование альдегидов при гидролизе соединений Рейссерта дало основание для предположения, что ацильная группа у азота, не являющегося гетероатомом, также способна отщепляться с образованием альдегида. Однако при гидролизе $C_6H_5CO(C_6H_5)NCH_2CN$(VIII), «алифатич. аналога» соединений Рейссерта, вместо VII получена C_6H_5COOH. УФ-спектр и ИК-спектр VIII схожи со спектрами соединений Рейссерта. Из 30 *г* II, 45 *г* KCN в 250 *мл* воды и 70 *г* C_6H_5COCl по описанному ранее методу (Gassman A., Rupe H., Helv. chim. acta, 1939, **22**, 1241) получен I, выход 48%, т. пл. 142—143° (из сп.). Аналогично получены III, выход 60%, т. пл. 142—143° и V, выход 60%, т. пл. 127—128°. К нагретой на водяной бане смеси 105 *г* анилина, 100 *мл* воды и 20 *мл* спирта добавлено за 1 час 120 *г* 50%-ного р-ра $HOCH_2CN$; по нагревании при 95° (4 часа) вода отогнана в ваку-

уме и выделившийся через 12 час. $C_6H_5NHCH_2CN$ обработан C_6H_5COCl и NaOH. Получен **VIII**, т. пл. 101—102° (из сп.). С. И.

43176. Ионы металлов и биологическое действие. Сообщение 16. О некоторых производных гетероциклических карбоновых кислот. I. Прейс, Галль Хиндерлинг, Эрленмейер (Über einige Derivate heterocyclischer Carbonsäuren. I. Metallionen und biologische Wirkung, 16. Mitteilung. Prijs B., Gall R., Hinderling R., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acte, 1954, **37**, № 1, 90—94 (нем.; рез. англ.)

С целью изучения биологической активности при действии на метиловые и этиловые эфиры соответствующих к-т NH_3, CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$ получены: метиламид пиколиновой к-ты (I), этиламид пиколиновой к-ты (II), метиламид изоникотиновой к-ты (III), этиламид изоникотиновой к-ты (IV), амид хинолин-8-карбоновой к-ты (V), метиламид хинолин-8-карбоновой к-ты (VI), этиламид хинолин-8-карбоновой к-ты (VII). Амид хинолин-8-уксусной к-ты (VIII) получен по схеме: *о*-толуидин (IX)→8-метилхинолин (X)→8-бромметилхинолин (XI)→нитрил хинолин-8-уксусной к-ты (XII)→VIII. Бромирование X→XI проведено N-бромсукцинимидом (XIII) в присутствии перекиси бензоила (XIV) или при облучении, причем в качестве побочного продукта образуется 8-дибромметилхинолин (XV), омыленный в хинолин-8-альдегид (XVI). Бромирование смесью Br_2—HBr протекает с выходом 40%, но сопровождается бромированием в ядро. XII действием р-ра KOH в CH_3OH омылен в хинолин-8-уксусную к-ту (XVII). 14 *г* метилового эфира пиколиновой к-ты (т. кип. 108—110°/12 *мм*, n_D^{20} 1,5210) нагревают в запаянной трубке с 5 *г* безводн. CH_3NH_2 при 150° 5 час., отгоняют CH_3NH_2 и CH_3OH в вакууме при 80°, остаток перегоняют и получают I, выход 78%, т. кип. 128°/12 *мм*, n_D^{20} 1,5485; пикрат, т. пл. 153° (из сп.). В тех же условиях из 4,5 *г* этилового эфира пиколиновой к-ты и 1,5 *г* безводн. $C_2H_5NH_2$ получают II, выход 67%, т. кип. 113°/11 *мм*, 91—92°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5380; пикрат, т. пл. 126,5° (из сп.); из 15,1 *г* этилового эфира изоникотиновой к-ты и 7 *мл* безводн. $C_2H_5NH_2$ получают IV, выход 67%, т. кип. 116°/0,2 *мм*, т. пл. 65—67° (из этилацетата); пикрат, т. пл. 180° (из сп.). 4 *г* метилового эфира изоникотиновой к-ты оставляют на ~12 час. в 6 *мл* 33%-ного водн. р-ра CH_3NH_2, упаривают в вакууме при 80° и получают III, выход 63%, т. пл. 115° (из бзл.); пикрат, т. пл. 166° (из сп.). Хинолин-8-карбоновая к-та (XVIII) с эфир. р-ром CH_2N_2 дает метиловый эфир XVIII (XIX), т. кип. 129—131°/0,5 *мм*. 1 *г* XIX в 5 *мл* CH_3OH оставляют на несколько часов при 0° с 5 *мл* конц. NH_3, V отфильтровывают, выход 82%, т. пл. 171—173° (из воды). Аналогично из 2 *г* XIX и 10 *мл* 40%-ного водн. р-ра CH_3NH_2 получают VI, выход 76%, т. пл. 52°. 3 *г* XIX встряхивают несколько часов с 5 *мл* 70%-ного водн. р-ра $C_2H_5NH_2$, смешивают с 10 *мл* 2 н. NaOH, упаривают в вакууме при 100°, VII извлекают эфиром, выход 66%, т. кип. 158—161°/0,6 *мм*. X получен из IX (см. Manske R. и др., Canad J. Res., 1942, **20B**, 133), выход 80%, т. кип. 113—116°/15 *мм*. Р-р 1,1 *г* X в 20 *мл* CCl_4, 1,37 *г* XIII и 20 *мг* XIV кипятят 30 мин., охлаждают до 0°, фильтруют, фильтрат промывают 2 н. NaOH, водой, сушат, CCl_4 отгоняют и остаток извлекают горячим петролейным эфиром, из которого по охлаждении выпадает XI, выход 76%, т. пл. 83—84° (из петр. эф.). Р-р 14,3 *г* X в 200 *мл* CCl_4 и 17,8 *г* XIII облучают при 70° УФ-лампой 80 *вт* (1 час) и обрабатывают, как описано выше, выход XI 63%. Петролейный эфир упаривают и получают 2,5 *г* XV, т. пл. 107—108° (из лигр.). Водн. суспензию XV кипятят 20 мин., фильтруют, охлаждают, подщелачивают 2 н. NaOH, извлекают эфиром, эфир. р-р сушат и по испарении получают XVI, т. пл. 94—95°. К р-ру 1 *г* XII (получен из XI, см. Jones R. G. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2643) в 20 *мл* ацетона добавляют 10 *мл* пергидроля, 10 *мл* 2 н. NaOH, по окончании выделения O_2 кипятят 1 час, упаривают в вакууме и получают VIII, выход 45%, т. пл. 119—121° (из воды). Р-р 2,25 *г* XII и 10 *г* KOH в 50 *мл* CH_3OH кипятят до прекращения выделения NH_3, извлекают эфиром, водн. р-р подкисляют HCl до pH 3—4, извлекают эфиром и упаривают, выход XVII 20%, т. пл. 132—133° (из лигр.). Сообщение 15 см. РЖХимБх, 1956, 7266. Л. К.

43177. Изучение бензоиновой конденсации. III. Хинальдоин и хинальдил. Укаи, Канахара, Канэтомо (ベンツオイン縮合.第3報. Quinaldoin及び Quinoldil に就いて. 鵜飼貞二, 金原三郎, 金友昭一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 1, 43—44 (япон.; рез. англ.)

Конденсацией хинальдегида (I) в присутствии KCN (Buehler C. A., Harris J. O., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5015) получают хинальдоин (II), т. пл. 231—232° (разл.; из ксилола). К р-ру 0,1 *г* II в 5 *мл* C_5H_5N прибавляют 1 *мл* C_6H_5COCl, оставляют на 12 час., в вакууме отгоняют C_5H_5N и C_6H_5COCl, подщелачивают содой, экстрагируют C_6H_6 и получают дибензоат II (III), выход 0,1 *г*, т. пл. 130—131° (из бзл.). В кипящий ксилольный р-р II продувают воздух и получают хинальдил (IV), т. пл. 266°. Путем сравнения свойств полученного ранее (Brown B. R., Hammick D. L., J. Chem. Soc., 1950, 628) конденсацией I в присутствии KCN «хиноколла» с IV установлена идентичность этих соединений. Приведены спектры поглощения II (в диоксане, $CHCl_3$, C_5H_5N), III (в диоксане, H_2SO_4) и IV (в диоксане). II в $CHCl_3$ имеет максимум при 440 *мμ*, III в $CHCl_3$ — при 340 *мμ*, в то время как IV в H_2SO_4 — при 410 *мμ*. Окраска II является следствием явления галохромии, вызванного наличием водородной связи, в то время как при ацилировании эти связи нарушаются. Ю. В.

43178. К подвижности диэтиламиногруппы. III. Синтез 8-(аминобензил)-аминохинолинов. Ставровская В. И., Колосова М. О., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 3, 558—562

Предпринята попытка синтеза 8-(3′-диэтиламинометилфенил)-аминохинолина (I) и его 6-метокси производного для испытания их противомалярийной активности. При нагревании смеси 8-аминохинолина (II) с монохлоргидратом *м*-аминобензилдиэтиламина (III-основание) вместо ожидаемого I или же 3,3′-бисдиэтиламинометилдифениламина (IV), который предположительно мог здесь образоваться, получен 8-(3′-аминобензил)-аминохинолин (V) и из 6-метокси-8-аминохинолина соответственно 6-метокси-8-(3′-аминобензил)-аминохинолин (VI). В связи с этим авторы считают, что р-ция между 8-аминохинолинами и хлоргидратом *м*-аминобензилдиэтиламина протекает за счет диэтиламиногруппы III и 8-аминогруппы с отщеплением $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$. При попытке синтезировать IV нагреванием в запаянной трубке смеси III и дихлоргидрата III получен N-(3′-аминобензил)-3-диэтиламинометиланилин (VII); следовательно, р-ция также шла с отщеплением $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$. V получали из II и монохлоргидрата III нагреванием в запаянной трубке (170—175°, 18 час.); плав после р-ции растворяли в HCl (к-те), прибавляли CH_3COONa, II извлекали эфиром, водн. р-р подщелачивали и экстрагировали эфиром; остаток после отгонки эфира перегоняли при 215—225°/3—4 *мм* и выделяли V в виде пикрата, т. пл. 235—236° (из сп.); V, т. пл. 125—126° (из эф.). VI получали аналогично V и выделяли его из фракции

с т. кип. 215—220°/3—4 *мм* в виде пикрата, т. пл. 242—243° (разл.; из ацетона и из воды); VI, т. пл. 118°. Из III и его дихлоргидрата нагреванием в трубке при 175—180° получен VII, т. кип. 225—230°/3 *мм*, $n^{24}D$ 1,5988; хлоргидрат VII, т. пл. 91—94° (разл.) VII получен также из III и *м*-нитробензилхлорида при нагревании с последующим восстановлением неочищ. продукта р-ции водородом над скелетным Ni. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 19263. З. К.

43179. Синтез окиси дихинолила. IV. Фудзита, Сайдзё, Тамура, Тояма (Diquinoline Oxide の合成研究. 第 4 報. 藤田榮一, 西條利明, 田村ヤスコ, 遠山陽子), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan., 1955, 75, № 9, 1153—1154 (япон.; рез. англ.)

При конденсации 3,6 *г* 5-бромхинолина (I) и 2,5 *г* 6-оксихинолина в присутствии Cu-порошка при 200—210° получена 5,6'-окись дихинолила, выход 0,56 *г*, т. пл. 129—130°. Из I и 7-оксихинолина или из 7-бром- и 5-оксихинолина в тех же условиях получают 5,7'-окись дихинолила, т. пл. 101—102°; иодметилат, т. пл. 258°. 3,5 *г* I и 2,5 *г* 8-оксихинолина дают 5,8'-окись дихинолила, выход 1,8 *г*, т. пл. 130—131°; иодметилат, т. пл. 215,5—217° (разл.). Синтезирована 5,8'-окись ди-1,2,3,4,-тетрагидрохинолина, т. пл. 123—124°. Сообщение III, см. РЖХим, 1956, 35895. Т. А.

43180. 5-амино-9-фенилфенантридин. Фэрфулл, Петров, Шорт (5-amino-9-phenylphenanthridine. Fairfull A. E. S., Petrow V., Short W. F.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3549 (англ.)

Установлено, что при взаимодействии 2,2'-дибензамидодифенила (I) с $POCl_3$ образуется не 5-амино-9-фенилфенантридин (II), как сообщалось ранее (Mamalis, Petrow, J. Chem. Soc., 1950, 707), а 2-фенил-4,5-6,7-дибензо-1,3-диазациклогептатриен-2,4,6(III), изомерный II и 5-бензамидо-9-фенилфенантридин (IV). 3 *г* I, 9 *мл* $C_6H_5NO_2$ и 9 *мл* $POCl_3$ кипятят 2 часа, перемешивают с 600 *мл* теплого петр. эфира, выделившееся в-во растворяют в 25 *мл* спирта и смешивают с 25 *мл* конц. HCl и 15 *мл* воды; выделяется 6 *г* неочищ. хлоргидрата III, т. пл. 335—338°, из которого выделяют свободное основание, т. пл. 164—165°. Маточный р-р после отделения хлоргидрата III разбавляют 300 *мл* воды, фильтруют через кизельгур и подщелачивают; выделившийся осадок (из 3 опытов) нагревают с 4 *мл* спирта и получают 0,5 *г* IV, т. пл. 210—211° (из толуола). Л. П.

43181. Синтез 4-пиперидинофлавана. Шрайнер, Шеффер (Synthesis of 4-piperidinoflavan. Shriner R. L., Schaeffer R. E.), Proc. Iowa Acad. Sci., 1954, 61, № 269—270 (англ.)

Описан синтез β-4-пиперидинофлавана (I) из флаванона (II). Полученный по описанному ранее методу (Kostanecki, Ber., 1904, 73, 2634) II при каталитич. восстановлении образует β-изомер 4-оксифлавана (III) (см. также Karrer и др., Helv. chim. acta, 1930, 13, 1308; Mozingo, Adkins, J. Amer Chem. Soc., 1938, 60, 669). Действием PBr_3 на III получен 4-бромфлаван (IV) который при р-ции с пиперидином (V) дает I. При гидрировании 11,2 *г* II в 150 *мл* спирта над 0,2 *г* PtO_2 получают III, выход 79%, т. пл. 145—147° (из 30%-ного сп.). К суспензии 5 *г* III в 100 *мл* эфира при 0° добавляют 5,6 *г* PBr_3, через 5 час. отделяют эфирный слой и выделенный из эфирного р-ра IV растворяют в 35 *мл* абс. эфира и вымораживают при —5°, выход IV 52%, т. пл. 85—87,5°. Р-р 2,5 *г* V и 4 *г* IV в 150 *мл* эфира выдерживают 5 суток при 25°, фильтруют и из остатка после удаления эфира выделяют I, выход 37%, т. пл. 137—138° (из абс. эф.). М. Б.

43182. Химическое поведение 3-аминопиридина и 3,5-диаминопиридина. Синтезы 3-пиридилпиразолонов. Зварт, Вибаут (Chemical behaviour of 3-aminopyridine and of 3,5-diaminopyridine. Syntheses of (3-pyridil)-pyrazolones. Zwart C., Wibaut J. P.), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 8—9, 1062—1069 (англ.)

Описано получение двух изомерных нитро-3-аминопиридинов (Ia и Iб) (положение NO_2-группы не установлено) из 3-аминопиридина (II) через его мононитрат (IIa). Приведены улучшенные прописи синтеза II, 3,5-диаминопиридина (III) и 3-амино-5-бромпиридина (IV) соответственно из 3-бромпиридина (V) и 3,5-дибромпиридина (VI). Ввести NO_2-группу в 3-ацетиламинопиридин (IIб) действием HNO_3 (*d* 1,52) в $(CH_3CO)_2O$ не удалось. При действии на IIб KNO_3 и H_2SO_4 получен 3-оксипиридин (VII). Сульфирование III или 3,5-ди-(ацетиламино)-пиридина (IIIa) при действии $ClSO_3H$ не происходит. При действии Br_2 на IIIa 2,6-дибром-3,5-диацетиламинопиридин (VIII) получают с низким выходом. Эти р-ции указывают, что введение заместителей в ядро II и III затруднено. Из II диазотированием получен VII. В аналогичных условиях превратить III в диоксипроизводное не удалось. Через диазотированный IV получены 3-бром-5-фторпиридин (IX), 3-бром-5-иодпиридин (X) и 3-бром-5-цианпиридин (XI). Из диазотированного IV сочетанием получены 3-бромпиридин-5-азо-β-нафтол (XII) и 3-бромпиридин-5-азодиметиланилин (XIII). Действием на 3-гидразинопиридин (XIV) $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (XV) синтезирован 1-(пиридил-3')-3-метилпиразолон-5 (XVI), а из 3-бром-5-гидразинопиридина (XVII) и XV получен 1-(5'-бромпиридил-3')-3-метилпиразолон-5 (XVIII). Ввести CH_3-группу в положение 2 пиразолонового кольца XVI не удалось. 1 моль V нагревают с 4 молями 25%-ного NH_4OH и 9—10 *г* $CuSO_4$ (140°, 18—24 часа) и получают II, выход 80—82%, т. кип. 115°/12 *мм*. 0,4 моля VI, 6,6 моля 25%-ного NH_4OH и 0,06 моля $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ нагревают 20 час. при 140° сильно подщелачивают (вспенивание!), экстрагируют несколько недель эфиром и получают III, выход 73%, т. кип. 155°/0,2 *мм*; IIIa, т. пл. 251—252° (из воды). К 225 *г* абс. CH_3OH, насыщ. NH_3, добавляют 0,34 моля VI и 0,05 моля безводн. $CuSO_4$. Нагревают 20 час. при 135—140°, получают IV, выход 30%, т. кип. 153°/12 *мм*; ацетильное производное, т. пл. 123,5—124,5° (из бзл). К 0,31 моля FSO_3H за 45 мин. добавляют при —60° 0,032 моля IIa, полученного из II в $CHCl_3$ действием HNO_3, *d* 1,52. Оставляют при ~20° на 20 мин. и выливают в р-р $NaHCO_3$, получают Ia, т. пл. 186—187° (из воды). При медленном внесении IIa в безводн. HF при —20° после нейтр-ции р-ром $NaHCO_3$ получают Iб, т. пл. 196—197° (из воды). 3 *г* IIб нагревают 10 час. при 100° с 2,2 *г* KNO_3 и 5 *мл* H_2SO_4 и получают 45% VII, т. пл. 123,5—124,8°. Кипятят р-р IIIa в лед. CH_3COOH с избытком Br_2 до обесцвечивания, получают VIII, т. пл. 233—234° (из ацетона и лигр.). При диазотировании 0,32 моля II в 0,54 моля H_2SO_4 и 150 *мл* воды + 250 *г* льда, 0,32 моля $NaNO_2$ в 90 *мл* воды с последующим нагреванием до 50° получают VII, выход 81%. 0,034 моля IV растворяют в смеси 13 *мл* HBF_4 и 25 *мл* спирта, добавляют C_2H_5ONO и затем 13 *мл* эфира, отфильтрованную на холоду соль диазония нагревают с лигроином и полученный IX очищают через хлоргидрат, выход IX 51%, т. кип. 78°/11 *мм*, т. пл. 24,5—25° (из водн. сп. при —20°). X получен по методу (Räth, Liebigs Ann. Chem, 1931, 486, 95), выход 47%, т. пл. 132—134°. К р-ру соли диазония, полученной из 0,034 моля IV, добавляют при охлаждении р-р $K_2[Cu(CN)_4]$, кипятят 1 час и перегоняют с паром, выход XI 50%, т. пл. 105—106° (из петр. эф.). При сочетании диазотированного IV с β-нафтолом получают XII, т. пл. 180,5—181,5° (из абс. сп.), а с $C_6H_5N(CH_3)_2$ — XIII, т. пл. 145—146° (из абс. сп.). К эфирному р-ру 0,05 моля XIV добавляют 0,05 моля

XV и оставляют на 48 час. при ~20°. Остаток после испарения эфира перегоняют в высоком вакууме, выход **XVI** 54%, т. пл. 127,6—128,6° (из сп.). 0,05 моля **IV** в 50 *мл* HCl диазотируют 0,052 моля $NaNO_2$ в 30 *мл* воды, полученный р-р добавляют к 30 *г* $SnCl_2$ в 25 *мл* HCl, выход **XVII** 76%, т. пл. 109—110° (из эф. + лигр.). При нагревании (4 часа) на водяной бане 0,0224 моля **XVII** с 0,0216 моля **XV** получают **XVIII**, выход 46%, т. пл. 191—192° (из абс. сп.). С. И.

43183. Барбитуровые кислоты. IV. Синтез «спиробарбитуровых» кислот. Левина Р. Я., Годовиков Н. Н., Величко Ф. К., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2522—2527

Изучена р-ция междуметиленмалоновым эфиром (**I**) как диенофилом и диеновыми углеводородами — пипериленом (**II**), изопреном (**III**) и 2,4-диметилпентадиеном-1,3 (**IV**). Р-ции **I** с **II**, **III** и **IV** проводят в условиях, описанных ранее (см. сообщение III РЖХим, 1956, 9828). Получены: 1,1-дикарбэтокси-2-метилциклогексен-3, выход 25%, т. кип. 133—134°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4572, d_4^{20} 1,0456; 1,1-дикарбэтокси-4-метилциклогексен-3, выход 27%, т. кип. 113—115°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4532, d_4^{20} 1,0370; 1,1-дикарбэтокси-2,2,4-триметилциклогексен-3, выход 24%, т. кип. 119—121°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4632, d_4^{20}. 1,0266. При гидрировании аддуктов в абс. спирте в присутствии скелетного Ni получают: 1,1-дикарбэтокси-2-метилциклогексан, т. кип. 120—121°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4490, d_4^{20} 1,0345; 1,1-дикарбэтокси-4-метилциклогексан, т. кип. 125—127°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4458, d_4^{20} 1,0154; 1,1-дикарбэтокси-2,2,4-триметилциклогексан, т. кип. 141—143°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4584, d_4^{20} 1,0162. При гидролизе эфиров циклогексен- и циклогександикарбоновых к-т действием спирт. р-ра KOH по описанной ранее методике (там же) получают: 1,1-дикарбокси-2-метилциклогексен-3 (**V**), выход 56%, т. пл. 121—122°; 1,1-дикарбокси-4-метилциклогексен-3 (**VI**), выход 53%, т. пл. 163—164° (разл.); 1,1-дикарбокси-2,2,4-триметилциклогексен-3 (**VII**), выход 35%, т. пл. 194—195° (разл.); 1,1-дикарбокси-2-метилциклогексан (**VIII**), выход 98%, т. пл. 154—155°; 1,1-дикарбокси-4-метилциклогексан (**IX**), выход 98%, т. пл. 175—176°. Из мочевины и эфиров циклогексен- и циклогександикарбоновых к-т в присутствии C_2H_5ONa, по ранее описанной методике (там же), получают уреиды (перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °С): **V**, 26, 220—221; **VI**, 53, 223—224 (разл.); **VII**, 17, т. разл. 229—230°; **VIII**, 25, 217—218 (разл.); **IX**, 66, 251—252; 1,1-дикарбокси-2,2,4-триметилциклогексана, 24, 217—218 (разл.). Ю. Р.

43184. Внутривенные анестетики ряда тиобарбитала. I. Синтезы Na-соли 5-Δ^2-циклогексенил-5-аллил-2-тиобарбитала и его аналогов. Абэ (チオバルビツール酸系静注麻酔剤の研究. 第1報. ソジウム 5-Δ²-シクロヘキセニルー 5-アリル 2-チオバルビタール及び類似化合物の合成. 阿部久二), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 7, 885—888 (япон.: рез. англ.)

Получены 5-аллил-5-(Δ^2-циклогексенил)-2-тиобарбитуровая к-та (**I**), 5-Δ^1-(**II**) и 5-Δ^2-циклогексенил-2-тиобарбитуровая к-та (**III**), 5-аллил-(**IV**) и 5-этилпроизводные **II** (**V**). Na-соль **I** более сильный анестетик, чем Na-соль метилгексабитала, Na-соль **IV** менее активна, а Na-соль **V** не обладает анестезирующим действием. Из 16 *г* малонового эфира (**VI**) и 25 *г* 1,2-дибромциклогексана получают этиловый эфир Δ^2-циклогексенилмалоновой к-ты (**VII**), выход 75%, т. кип. 118—121°/1 *мм*; к-та, т. пл. 165—167°. При р-ции 53 *г* **VI** с 40,5 *г* $CH_2{=}CH{-}CH_2Br$ и 7,7 *г* Na в 100 *мл* абс. спирта образуется эфир аллилмалоновой к-ты (**VIIa**), выход 75,1%, т. кип. 104—107°/13 *мм*. Из 36,5 *г* **VII**, 27,6 *г* $CH_2{=}CHCH_2Br$ и из 3,8 *г* Na в 60 *мл* абс. спирта или из 6 *г* **VIIa**, 4,8 *г* 1-бром-Δ^2-циклогексена (Ziegler и др., Ann., 1942, 551, 80) и 0,7 *г* Na в 15 *мл* абс. спирта синтезируют Δ^2-циклогексенилаллилмалоновый эфир (**VIII**), выход соответственно 73,4 и 64,3%, т. кип. 143—147°/2,2—3 *мм*. Р-ция 5,6 *г* **VIII**, 1,35 *г* Na в 35 *мл* абс. CH_3OH и 2,8 *г* $(NH_2)_2CS$ при 80—85° ведет к образованию **I**, выход 69%, т. пл. 129—132° (из CH_3OH); аналогично из **VII** получают **III**, т. пл. 154—155° (из CH_3OH). 45 *г* $CH_2(CN)COOC_2H_5$, 47,1 *г* циклогексанона, 5 *г* CH_3CONH_2 и 96 *мл* лед. CH_3COOH нагревают при 108—115°, выход этилового эфира циклогексилиденциануксусной к-ты (**IX**) 76,6%, т. кип. 143—147°/7 *мм*. Из 19,3 *г* **IX**, 2,42 *г* Na в 30 *мл* абс. спирта и 13,3 *г* $CH_2{=}CHCH_2Br$ получают этиловый эфир Δ^1-циклогексенилаллилциануксусной к-ты (**X**), выход 71,7%, т. кип. 155—157°/11 *мм*; аналогично получают этиловый эфир Δ^1-циклогексенилэтилциануксусной к-ты, выход 62,8%, т. кип. 132—134°/7 *мм*. При взаимодействии 23,3 *г* **X** с 4,6 *г* Na в 80 *мл* абс. CH_3OH и 20 *г* $(NH_2)_2CS$ образуется $CH_2CH_2CH_2CH_2$-

$CH = C — C(CH_2CH = CH_2)C(= NH)$ N CSNHCO,

т. пл. 230° (из CH_3OH), которая при обработке 30%-ной H_2SO_4 дает **IV**, выход 60,6%, т. пл. 169—170°; аналогично получают **V**, выход 57,5%, т. пл. 188—189° (из CH_3OH). Из **IX** получают **II**, т. пл. 226—228° (из CH_3OH). Т. А.

43185. Внутривенные анестетики ряда тиобарбитала. II. Синтез Na-соли тиопентала. Абэ, Исисака, Онда, Кудзи, Хираки, Цукамото (チオバルビツール酸系静注麻酔剤の研究. 第2報. チオペンタールンジウムの合成. その 1. 阿部久二, 石板哲夫, 恩田政行, 久慈光亮, 開誠治, 塚本義二), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 7, 888—891 (япон.; рез. англ.)

Синтезирована 5-этил-5-(1-метилбутил)-2-тиобарбитуровая к-та (**I**) (тиопентал) и ее Na-соль. При р-ции $C_3H_7CHBrCH_3$ с $CH_2(COOC_2H_5)_2$ образуется (1-метилбутил)-малоновый эфир (**II**), выход 50%, т. кип. 122—125°/3 *мм*. Из этилмалонового эфира и $C_3H_7CHJCH_3$ (C_6H_6,Na) получают (1-метилбутил)-этилмалоновый эфир (**III**), выход 68,4%. Из $C_2H_5CHBrCOOH$ (или ее этилового эф.) и NaCN синтезируют $CH_2(CN)COOC_2H_5$ (**IV**), выход 41%, т. кип. 204—209°. **IV** действием Na в абс. спирте и $C_3H_7CHBrCH_3$ превращают в этиловый эфир (1-метилбутил)-циануксусной к-ты (**V**), выход 61%, т. кип. 135—140°/30 *мм*. 9,1 *г* **V** нагревают (80—85°) с 1,15 *г* Na в 20 *мл* абс. спирта и 10 *г* C_2H_5Br, выход этилового эфира (1-метилбутил)-этилциануксусной к-ты (**VI**) 84%, т. кип. 143—147°/30 *мм*. **I** получают из **III** или **VI**, выход соответственно 60 и 61,6%, т. пл. 156—157° (из CH_3OH); промежуточно образуется $C_3H_7CH(CH_3)$ $C(C_2H_5)$ $C(= NH)$ NHCSNHCO,

т. пл. 198—200° (из CH_3OH). Из **II** или **V** получают 5-(1-метилбутил)-2-тиобарбитуровую к-ту, т. пл. 151° (из CH_3OH). Na-соль **I** является более действенным внутривенным анестетиком, чем Na-соль 5-аллил-5-(Δ^2-циклогексенил)-2-тиобарбитуровой к-ты. Т. А.

43186. Внутривенные анестетики ряда тиобарбитала. III. Синтез Na-соли тиамилала. Абэ, Исисака, Цукамото (チオバルビツール酸系静注麻酔剤の研究. 第3報. チアミラールソジウムの合成. 阿部久二, 石坂哲夫, 塚本義二), 藥學雜誌, Якугаку дзасси,

J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 7, 891—892 (япон.; рез. англ.)

По методике, описанной в сообщениях I и II(см. пред. реф.), получены: этиловые эфиры (1-метилбутил)-циануксусной к-ты, выход 61%, т. кип. 100—110°/6 *мм*; (1-метилбутил)-аллилциануксусной к-ты, выход 75%, т. кип. 122—124°/6 *мм*, и (1-метилбутил)-аллилмалоновой к-ты, выход 60,4%, т. кип. 137—140°/15 *мм*, а также $C_3H_7CH(CH_3)—C(CH_2—CH=CH_2)—C(=NH)—NH—CS—NH—CO$ (циклич.), т. пл. 229—231° (из CH_3OH), и 5-аллил-5-(1-метилбутил)-2-тиобарбитуровая к-та (I) (тиамилал), выход 61%, т. пл. 131—134° (из CH_3OH). Na-соль I обладает большим гипнотич. действием, чем Na-соль тиопентала, но вызывает более сильные побочные явления. Т. А.

43187. Внутривенные анестетики ряда тиобарбитала. IV. Синтез Na-соли тиопентала. А б э, К а т о, Х и р а к и (チオバルビツール酸系静注麻酔剤の研究. 第 4 報. チオペンタールソジウムの合成. その 2. 阿部久二, 加藤信幸, 開誠治), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 7, 893—896 (япон.; рез. англ.)

Разработан метод синтеза 5-этил-5-(1-метилбутил)-2-тиобарбитуровой к-ты (I), исключающий применение $C_3H_7CHXCH_3$ (X = Br или J). Из 79 *г* $CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5$ в 600 *мл* 15%-ного NaOH получают $C_3H_7COCH_3$, выход 59,1%, т. кип. 100—104°. Конденсация 11,3 *г* $CH_2(CN)COOC_2H_5$ с 10,3 *г* $C_3H_7COCH_3$ при 140—160° приводит к этиловому эфиру (1-метилбутилиден)-циануксусной к-ты (II), выход 82,3%, т. кип. 89—91°/3—4 *мм*. 13,1 *г* II гидрируют над 1 *г* 10%-ного Pd/C, выход $C_3H_7CH(CH_3)CH(CN)COOC_2H_5$ 94,5%, т. кип. 85—88°/1,5 *мм*. Из 18,1 *г* II в р-ре 2,3 *г* Na в 100 *мл изо*-C_3H_7OH получают этиловый эфир (1-метилбутенил)-этилциануксусной к-ты (III), выход 42%, т. кип. 94—97°/2 *мм*. 7,2 *г* III гидрируют над 2 *г* 10%-ного Pd/C, выход этилового эфира (1-метилбутил)-этилциануксуной к-ты (IV) 78,2%, т. кип. 84—90°/1—2 *мм*. Из IV получают I (см. сообщение II РЖХим, 1956, 43185). Конденсация $(C_2H_5)_2CO$ с $CH_2(CN)COOC_2H_5$ и гидрирование над Pd/C приводит к $(C_2H_5)_2CHCH(CN)COOC_2H_5$ (V), т. кип. 97—99°/5 *мм* (у автора 97—19°). V превращают в этиловый эфир (1-этилпропил)-этилциануксусной к-ты, выход 70%, т. кип. 92—96°/3 *мм*, а последний — в 5-этил-5-(1-этилпропил)-2-тиобарбитуровую к-ту, выход 60%, т. пл. 180—181° (из CH_3OH). Приведены кривые ИК-спектров I, V и $C_3H_7CH(CH_3)CH(CN)COOC_2H_5$. Т. А.

43188. Внутривенные анестетики ряда тиобарбитала. V. Синтез Na-соли 5-(2-метилтиоэтил)-5(-1-метилбутил)-2-тиобарбитуровой кислоты. А б э, М а ц у и (チオバルビツール酸系静注麻酔剤の研究. 第5報. ソジウム 5-(2-メチルチオエチル) 5-(1-メチルブチル)-2-チオバルビツレートの合成. 阿部久二, 松井和夫), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75 № 7, 896—897 (япон.; рез. англ.)

Синтезирована 5-(2-метилтиоэтил)-5-(1-метилбутил)-2-тиобарбитуровая к-та (I), Na-соль которой обладает действием метионина in vivo. При р-ции 18,3 *г* $C_3H_7CH(CH_3)CH(CN)COOC_2H_5$, 12 *г* $CH_3SCH_2CH_2Cl$ и 2,3 *г* Na в 50 *мл* абс. спирта (при 80°) получают этиловый эфир (1-метилбутил)-(2-метилтиоэтил)-циануксусной к-ты (II), выход 67%, т. кип. 114—115°/3 *мм*. Из малонового эфира и $CH_3SCH_2CH_2Cl$ получен $CH_3SCH_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2$, выход 61%, т. кип. 124—127°/5 *мм*, который превращают в этиловый эфир (1-метилбутил)-(2-метилтиоэтил)-малоновой к-ты (III), выход 62%, т. кип. 142-145°/1, 5*мм*. I получают (см. сообщ. I—IV) из III, выход 72%, т. пл. 65—70°, или из II, выход 67,5%, причем промежуточно образуется $C_3H_7CH(CH_3)C(CH_2CH_2SCH_3)C(=NH)NHCSNHCO$ (циклич.), т. пл. 225° (из CH_3OH). Т. А.

43189. Действие иода на некоторые замещенные тиоурацилы. I. Г а д а ч е к, Р а б у ш и ц (Vliv jodu na některé substituované thiouracily. I. H a d á č e k J., R a b u š i c E.), Spisy vyd. přírodověd. fakult. Masarykovy, 1955, № 6, 323—334 (чеш.; рез. русс., нем., англ.)

В связи с антитиреоидной активностью некоторых замещ. 2-тиоурацилов получены 6-метил-S-аллил-2-тиоурацил (I), 3,6-диметил-S-метил-2-тиоурацил (II) и их 5-иодпроизводные (соответственно III и IV). При кипячении с конц. HCl (3 часа) I и II расщепляются с образованием 6-метилурацила, выход 72% и соответственно 90%, т. пл. 320° (разл.). Смесь р-ра C_2H_5ONa (из 3 *г* Na и 50 *мл* спирта) с 30 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и 18 *г* $CS(NH_2)_2$ кипятят 2 часа, осадок растворяют в воде, нейтрализуют CH_3COOH, выход 6-метил-2-тиоурацила (V) 86%, т. пл. 326—331° (разл., из воды). 6 *г* V в 200 *мл* спирт. р-ра C_2H_5ONa (из 5 *г* Na) и 7 *г* CH_2-$CHCH_2Br$ кипятят 30 мин., фильтруют, отгоняют спирт и добавляют 100 *мл* 10%-ной CH_3COOH; выход I 97%, т. пл. 132—133° (из воды). К смеси 2,8 *г* V в 50 *мл* 2 н. KOH и 10 *мл* 25%-ного NH_4OH при охлаждении добавляют 5,04 *г* $(CH_3)_2SO_4$, через сутки нейтрализуют 50%-ной CH_3COOH; выход II 70%, т. пл. 232—233° (из абс. CH_3OH). К 910 *мг* I в 50 *мл* абс. CH_3OH постепенно добавляют 635 *мг* измельченного J_2, кипятят до обесцвечивания, упаривают до малого объема, отфильтровывают осадок (смесь I и III), через сутки отфильтровывают III, выход 39%, т. пл. 159°. К 500 *мг* II в 75 *мл* р-ра, содержащего 0,35 *г* NaOH, постепенно добавляют 850 *г* J_2, кипятят 2 часа и нейтрализуют 50%-ной CH_3COOH, выход IV 23%, т. пл. 219° (разл.; из CH_3OH). Т. А.

43190. Действие иода на некоторые замещенные тиоурацилы. II. Р а б у ш и ц, Г а д а ч е к (Vliv jodu na některé substituované thiouracily. II. R a b u š i c E., H a d á č e k J.), Spisy vyd. přírodověd. fakult. Masarykovy, 1955, № 6, 335—342 (чеш.; рез. русс., нем., англ.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение I см. пред. реф.) синтезирован *бис*-(6-метил-4-оксо-3,4-дигидропиримидил-2)-дисульфид (I), его Na-соль (II), *бис*-(3,6-диметил-4-оксо-3,4-дигидропиримидил-2)-дисульфид (III) и *бис*-(3,6-диметил-4-оксо-5-иод-3,4-дигидропиримидил-2)-дисульфид (IV). К 7,11 *г* 6-метил-2-тиоурацила в 100 *мл* 1 н. NaOH постепенно добавляют 50 *мл* водн. р-ра 6,35 *г* J_2 и 12,7 *г* KJ, после стояния осаждают II избытком ацетона, выход 7,02 *г*, к р-ру 330 *мг* II в смеси 5 *мл* 2 н. KOH и 1 *мл* 25%-ного NH_4OH постепенно добавляют 0,25 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и через сутки фильтрат подкисляют 10%-ной CH_3COOH; выход III 140 *мг*, т. пл. 231° (из CH_3OH). К 310 *мг* III в 45 *мл* водн. р-ра 210 *мг* NaOH постепенно добавляют 550 *мг* измельченного J_2, нагревают (100°, 2 часа) и через сутки подкисляют 10%-ной CH_3COOH выход IV 370 *мг*, т. пл. 217° (разл.; из CH_3OH). К водн. р-ру 2 *г* II добавляют по каплям 10%-ную CH_3COOH, получают I, выход 1 *г*, т. пл. 333°. Т. А.

43191. Исследование барбитуровой кислоты и ее производных. Сообщение XIII. Синтез пиримидинопиридиновых и пиримидинопиридоновых производных. Р и д и, К е к к и, П а п и н и (Ricerche sopra l'acido barbiturico e suoi derivati. Nota XIII. Sintesi di derivati pirimidino-piridinici e pirimidino-piridonici. R i d i M a r i o, C h e c c h i S i l v i o, P a p i n i P i e r o), Ann. chimica, 1955, 45, № 4—5, 439—448 (итал.)

Предложен новый метод синтеза пиримидинопиридиновых и пиримидинопиридоновых производных, основанный на конденсации аминоурацила и его производных с дикетонами и кетокислотами в присутствии P_2O_5 при нагревании без р-рителя. В этих условиях 4-аминоурацил (**I**) и пентандион-2,4 (**II**) дали 2,6-дикетогексагидропиримидино 4,5,2′,3′-(4′,6′-диметил)-пиридин (**III**); 4-амино-2-тиоурацил (**IV**) и **II** образовали 2-*тио*-6-кетогексагидропиримидино-4,5,2′,3′-(4′,6′-диметил)-пиридин (**V**); 1-фенил-(**VI**), 1-(4′-этоксифенил)-(**VII**); 1-фенил-3-метил-(**VIII**): 1-(4′-этоксифенил)-3-метил-(**IX**) и 1-метил-6-иминобарбитуровая к-та (**X**) с **II** дали соответственно в-ва (**XI**, $R' = C_6H_5$, $R^2 = H$, $R^3 = R^4 = CH_3$); (**XII**, $R' = n\text{-}C_2H_5OC_6H_4$, $R^2 = H$, $R^3 = R^4 = CH_3$); (**XIII**, $R' = C_6H_5$, $R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$); (**XIV**, $R' = n\text{-}C_2H_5OC_6H_4$, $R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$) и (**XV**, $R' = R^3 = R^4 = CH_3$, $R^2 = H$). **XIII** и **XIV** получены также метилированием **XI** и **XII** посредством $(CH_3)_2SO_4$ в 1,75 н. NaOH; аналогично из **III** приготовлено в-во (**XVI**, $R' = R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$), т. пл. 182° (из сп.). Из **I** и 1-фенилбутандиона-1-3 (**XVII**) получено в-во (**XVIII**, $R' = R^2 = H$, $R^3 = CH_3$, $R^4 = C_6H_5$ или $R^3 = C_6H_5$, $R^4 = CH_3$), структура которого окончательно не установлена. При конденсации **I**, **VI** — **X** с ацетоуксусным (**XIX**) или бензоилуксусным эфиром (**XX**) образовались соединения (**XXI**, $R' = R^2 = H$, $R^3 = CH_3$, $X = 0$), (**XXII**, $R' = C_6H_5$, $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$, $X = 0$); (**XXIII**, $R' = n\text{-}C_2H_5OC_6H_4$, $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$, $X = O$); (**XXIV**, $R' = C_6H_5$, $R^2 = R^3 = CH_3$, $X = O$); (**XXV**, $R' = n\text{-}C_2H_5OC_6H_4$, $R^2 = R^3 = CH_3$, $X = O$); (**XXVI**, $R' = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$, $X = O$); (**XXVII**, $R' = n\text{-}C_2H_5OC_6H_4$, $R^2 = H$, $R^3 = C_6H_5$, $X = O$); (**XXVIII**, $R' = n\text{-}C_2H_5OC_6H_4$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5$, $X = O$); (**XXIX**, $R' = C_6H_5$, $R^2 = H$, $R^3 = C_6H_5$, $X = O$); (**XXX**, $R' = C_6H_5$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5$, $X = O$) и (**XXXI**, $R' = R^2 = H$, $R^3 = C_6H_5$, $X = O$). Из **IV** и **XIX** или **XX** получены в-ва (**XXXII**, $R' = R^2 = H$, $R^3 = CH_3$, $X = S$) и (**XXXIII**, $R' = R^2 = H$, $R^3 = C_6H_5$, $X = S$). Аналогично **VI**, **VII**, **VIII** и **IX** с этиловым эфиром ацетопировиноградной к-ты дали в-ва (**XXXIV**, $R' = n\text{-}C_2H_5OC_6H_4$, $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$, $R^4 = COOC_2H_5$ или $R^3 = CH_3$, $R^4 = COOC_2H_5$), (**XXXV**, $R' = C_6H_5$, $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$, $R^4 = COOC_2H_5$ или $R^3 = COOC_2H_5$, $R^4 = CH_3$), (**XXXVI**, $R' = C_6H_5$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = COOC_2H_5$, $R^4 = CH_3$ или $R^3 = CH_3$, $R_4 = COOC_2H_5$) и (**XXXVII**, $R' = n\text{-}C_2H_5OC_6H_4$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = CH_3$, $R^4 = COOC_2H_5$ или $R^3 = COOC_2H_5$, $R^4 = CH_3$. При действии 1,75 н. NaOH на **XXIV** и **XXV** (кипячение 1 час) образовались в-ва с т. пл. >300°. При действии избытка гидразингидрата на **XXV** получено в-во с т. пл. 353° (из CH_3COOH). Смесь 1 *г* **I**, 2 *г* P_2O_5 и 3 *г* **II** нагревают 40 мин. при 120—130°, выделяют **III**, т. пл. 290—292°. Аналогично получены (в-во, т. пл. в °С) **V**, >320; **XI**, 335 (из CH_3COOH); **XII**, 320 (из CH_3COOH); **XIII**, 240 (из CH_3OH); **XIV**, 218—220 (из CH_3COOH); **XV**, 265 (из сп.); **XVIII** (из **I** и **XVII**, 150°, 1 час), 290; **XXI** (здесь и далее р-ция ведется 1 час при 150—170°), >320; **XXII**, 280; **XXIII**, 332; **XXIV**, 303; **XXV**, 280; **XXVI**, 330; **XXVII**, 280; **XXVIII**, 230; **XXIX**, 280; **XXX**, 215; **XXXI**, 320; **XXXII**, 320; **XXXIII**,—, аморфный желтоватый порошок; **XXXIV**, 235 (из сп.); **XXXV**, 220 (из сп.); **XXXVI**,—; **XXXVII**,—.

XI-XVI, XVIII, XXXIV-XXXVII; XXI-XXXIII

Л. Я.

43192. Противотуберкулезные вещества. XII. Алифатические производные азотистых соединений с длинными цепями. Туми (Antitubercular substances. XII. Long-chain aliphatic derivatives of nitrogenous compounds. Twomey Dermot), Proc. Roy. Irish Acad, 1954, **B** 57, № 3, 39—45 (англ.)

Для изучения противотуберкулезной активности (ПА) синтезированы азотистые соединения с длинными алифатич. цепями. Конденсацией гидразида изоникотиновой к-ты (**I**) с α-метил-α′-додецилянтарным ангидридом (**II**) с последующей циклизацией получают N-(N′-изоникотиноиламидо)-3-метил-4-*н*-додецилсукцинимид (**III**), который при восстановлении действием $LiAlH_4$ (**IV**) превращается в 3-метил-4-*н*-додецил-N-(N′γ-пиколиниламино)-пирролидин (**V**). Конденсация **II** с 2-кето-3-метилпиперазином (**VI**) при-

VIIа $R = HOOCCH(C_{12}H_{25})CH(CH_3)CO$, $R' = O$;
VIIб $R = HOOCCH(CH_3C)H(C_{12}H_{25})CO$, $R' = O$;
VIIIа $R = HOH_2CCH(C_{12}H_{25})CH(CH_3)CH_2$, $R' = H_2$;
VIIIб $R = HOH_2CCH(CH_3)CH(C_{12}H_{25})CH_2$, $R' = H_2$.

VIIа-б, VIIIа-б

водит к смеси в-в (**VIIа** и **VIIб**), из которой при действии **IV** образуется смесь соединений (**VIIIа** и **VIIIб**). **V** и **VIII а-б** обладают высокой ПА in vitro; **VIIIа-б** не проявляют ПА в эксперименте на мышах. ПА **V** и **VIII а-б** превышает ПА 2-кето-3-метил-4-*н*-додецилпиперазина (**IX**), N, N′-ди-*н*-додецилпиперазина (**X**) и N, N′-ди-*н*-октилпиперазина (**XI**). Для изучения ПА получена также додецилмалонилмочевина (**XII**). Восстановление **XII** действием **IV** осуществить не удалось. 4-*н*-додецил-5-метилпиразолон (**XIII**) и 3-окси-4-*н*-додецил-5-метилпиразолин (**XIV**) лишены ПА. Изучена также ПА 2,4-ди-(пиперидил-1)-6-хлорпиримидина (**XV**) и 1-гуанидино-2-оксиметил-*н*-тетрадекана (**XVI**). Кипятят **II** с избытком **I** в р-ре диоксана (2 часа), выливают в воду и осадок нагревают 1 час при 180—190°, получают 60% **III**, т. пл. 122—124° (из сп.). **III** при действии **IV** дает 25% **V**, оксалат, т. пл. 78—81° (из хлф.). Смешивают ацетоновые р-ры **II** и **VI** и оставляют на 12 час., выход смеси **VIIа** и **VIIб** 54%, т. пл. 165—180° (из сп.), т-ра плавления смеси **VIIIа** и **VIIIб**, полученной из смеси **VIIа** и **VIIб**, 80—81° (из сп.). **VI** кипятят 2 часа с избытком *н*-$C_{12}H_{25}J$ в спирте в присутствии K_2CO_3 и получают **IX**, выход ~100%; оксалат, т. пл. 170—174° (разл.; из воды). При кипячении спирт. р-ра пиперазина с *н*-$C_{12}H_{25}J$ (2 часа) в присутствии K_2CO_3 получают **X**, выход 80%, т. пл. 50—51° (из сп.); аналогично получен **XI**, т. кип. 200—210°/1,5 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 310° (разл.; из сп.). 10 *г* додецилмалонового эфира кипятят 10 час. с 4 *г* мочевины в бутаноле, содержащем C_4H_9ONa (из 2,1 *г* Na), получают 7 *г* **XII**, т. пл. 186—192° (разл.; из сп.). *н*-Додецилацетоуксусный эфир нагревают на водяной бане с избытком $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, выход **XIII** ~100%, т. пл. 178—180° (из сп.). При восстановлении **XIII** действием **IV** получают **XIV**; **XIV** · 0,5 H_2SO_4, т. пл. 115—117° (разл.; из сп.). Эфирный р-р 2,4,6-трихлорпиримидина добавляют к рассчитанному кол-ву пиперидина в эфире, выход **XV** 65%, т. пл. 95—96° (из сп.). Эквимолекулярную смесь 2-оксиметил-*н*-тетрадекан-1-амина и цианамида в спирте оставляют на несколько дней в рефрижераторе, получают **XVI**, т. пл. 118—120° (из сп.). Сообщение XI см. РЖХим, 1955, 34515. С. И.

43193. Триазины. XI. Некоторые реакции 1,3,5-триазина. Грундман, Крейцбергер (Triazines. XI. Some reactions of 1,3,5-triazine. Grundmann Christoph, Kreutzberger Alfred), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 44—48 (англ.)

Получены дальнейшие (см. сообщение X РЖХим, 1956, 22303 и РЖХим, 1956, 6837) хим. доказательства идентичности тримера HCN и 1,3,5-триазина (**I**). Хлорирование **I** ведет в зависимости от условий к образованию сесквихлоргидрата (2 **I**·3 HCl) или 2,4,6-трихлор-**I** (хлорангидрид циануровой к-ты) (**II**) наряду с 2,4-дихлор-**I** (**III**), причем **II** идентифицирован в виде 2,4,6-трианилидо-**I** (**IV**), а **III** — в виде 2,4-дианилидо-**I** (**V**); встречный синтез **V** осуществлен из 2,4-дианилидо-6-хлор-**I** (**VI**) через 2,4-дианилидо-6-меркапто-**I** (**VII**)

и 2,4-дианилидо-6-метилмеркапто-I (VIII) с последующим восстановлением в V. При бромировании I образуется трибромид (I · 3 Br) со свойствами пербромида, а при бромировании 2,4,6-триметил-I (IX) и 2-фенил-4,6-диметил-I (X) получены дибромиды (IX · 2 Br и X·2 Br); в более жестких условиях I образует трибромпроизводное (XI) — бромгидрат 2,4-дибром-I или 2,4,6-трибром-1,2-дигидро-I, не идентичное с бромангидридом циануровой к-ты. XI с анилином (XII) также дает V. Р-ция I с $NaNH_2$ ... NH_2Na (XIII) идет с образованием динатрийцианамида (XIV) по схеме: I + + 6 XIII → 3 XIV + 3 NH_3 + $3H_2$; наличие XIV подтверждено образованием при р-ции с *н*-C_4H_9Br (XV) ди-*н*-бутилцианамида (XVI). I является сильным ядом для гидрирующих катализаторов на основе благородных металлов. Обсуждено строение двойных соединений HCN и $AlCl_3$ и их поведение в р-ции Фриделя—Крафта; сесквихлоргидрат 2,4,6-трихлоргексагидро-I (XVII) с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ образует хлоргидрат бензгидрилформамидина (XVIII) по ур-нию; $4C_6H_6$ + + $(C_3H_6N_3Cl_3)_2 \cdot 3HCl \rightarrow 2(C_6H_5)_2CHNHCH = NH \cdot HCl$ + + 5HCl + 2HN=CHCl. При нагревании в запаянной трубке 3 *г* I и 8 *г* Cl_2 в 32 *г* CCl_4 (100—110°, 7 час.) отфильтровывают 2 I·3 HCl, выход 27,7%, 0,5 *г* которого и 5 *г* XII (нагревание несколько мин., разбавление 15 *мл* ацетона и 40 *мл* воды) дают N, N'-дифенилформамидин, т. пл. 141—142°. 3 *г* I в 40 *мл* CCl_4, насыщ. Cl_2, нагревают (трубки 200°, 7 час.), отфильтровывают (фильтрат А) 4,8 *г* смеси II и III, из которой действием 15 *г* XII в 50 *мл* C_6H_6 (145°, 4,5 часа) выделяют 0,6 *г* V, т. пл. 316° (из водн. CH_3COOH), 0,4 *г* IV, т. пл. 236—237° (из бзл.), и 1,5 *г* II, т. пл. 147—148° (из петр. эф.). К р-ру 62 *г* II в 400 *мл* C_6H_6 добавляют 124 *г* XII (т-ра не выше 40°), выход VI 93,6%, т. пл. 201—202° (из 70%-ного сп.). Фильтрат после насыщения CO_2 р-ра 10 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 300 *мл* тетрагидрофурфурилового спирта (XIX) кипятят с 10 *г* VI (150—155°, 3,5 часа), оставляют на 12 час., подкисляют HCl, выход VII 85,6%, т. пл. 384—386°. Р-р 27 *г* 70%-ного NaHS и 10 *г* VI в 100 *мл* XIX нагревают 3,5 часа при 160—170°, охлаждают, фильтруют, обрабатывают 10 *г* CH_3J, 1 час спустя выливают в 800 *мл* воды, выход VIII 81,6%, т. пл. 170—171° (из 60%-ного сп.). 6 *г* VIII в 200 *мл* диоксана гидрируют скелетным Ni (из 125 *г* сплава) (60—70°, 5 час. + 100° кратковременно), выход V 38,2%. К р-ру 3 *г* I в 40 *мл* CCl_4 добавляют 19 *г* Br_2 в 40 *мл* CCl_4, оставляют на 12 час., отфильтровывают I · 3 Br, выход 84,4%, т. пл. 70° (разл., возгонка при 40°). Аналогично получены IX · 2 Br, выход 70,3%, т. разл. ~30° и X · 2 Br, выход 93,3%, т. пл. 138—139° (разл.). При нагревании 4 *г* I и 24 *г* Br_2 (трубка, 120—125°, 5 час.) после обработки продукта CCl_4 и эфиром выделен XI, выход 94%, т. разл. 290—300°; XI получен также при нагревании I · 3 Br (трубка, 150—160°, 4 часа). При р-ции XI и XII получают V, выход 10,2%. Смесь 6 *г* I и 8,7 *г* XIII в 20 *мл* ксилола нагревают (автоклав, 135—140°, 2 часа + 160°, 6 час.), неочищ. XIV (10,9 *г*) обрабатывают в ксилоле 30 *г* XV (автоклав, 150°, 7 час.) и выделяют 6,2 *г* XVI, т. кип. 81—82°/2 *мм*, n_D^{25} 1,4369, d_4^{25} 0,8705. К суспензии 10 *г* XVII в 11 *г* C_6H_6 постепенно добавляют 7 *г* $AlCl_3$ по окончании р-ции смесь нагревают (100°, 1 час), выливают в подкисленную воду и добавляют конц. HCl, выход XVIII 8,1 *г*. С. Г.

43194. О триазинах. Сообщение XII. Новый путь синтеза 1,3,5-триазина. Грундман, Шрёдер, Руске (Über Triazine. XII. Mitteil: Eine neue Bildungsweise des 1,3,5-Triazins. Grundmann Christoph, Schröder Hansjurgen, Ruske Walter), Chem. Ber., 1954, 87, № 12, 1865—1868 (нем.)

1,3,5-триазин (I) образуется из хлоргидрата формамидина (II) при действии в-в, связывающих хлорводород, или при пиролизе II. Гомологи I таким путем получены быть не могут. Авторы предполагают промежуточное образование активированной формы HCN. II получают добавлением суспензии скелетного Ni в спирте к р-ру $(NH_2)_2$ CS, выход 85%. Действием 40 *г* Na на р-р 30 *г* $HCONH_2$ в 500 *мл* петр. эфира, с последующим кипячением 4 часа получают диформамид Na (III), выход 20 *г*. 5 *г* II нагревают при 150—160°, медленно отгоняют I, выход 9%, т. пл. 84°. При повышении т-ры до 180° происходит разложение. II не реагирует с хинолином (IV) при 20°, но при 150° из 15 *г* II и 60 *мл* IV получается I с выходом 3%. 15 *г* II и 17 *г* III кипятят в 70 *мл* абс. эфира (1 час), декантируют, остаток кипятят с 50 *мл* эфира (3 часа), эфир. р-ры упаривают до 8 *мл* и вымораживанием выделяют I, выход 43%. Внесением Na в р-р CH_3CN в C_6H_6 получают диацетимид Na(V). 8 *г* V и 5,25 *г* II кипятят в 40 *мл* эфира (3 часа), декантируют и из эфир. р-ра получают I, выход 0,35 *г*. Остаток, не растворившийся в эфире, сублимируют при 150—170° (охлаждение твердым CO_2) и получают еще I; общий выход I 48,4%. 15 *г* хлоргидрата ацетамидина и 15 *г* III нагревают с отгонкой 15 мин. при 150° и 15 мин. при 290° и из дистиллата выпадает карбамат ацетамидина, т. пл. 116—119° (из сп.), пикрат, т. пл. 249°. Повторной перегонкой выделяют CH_3CN и $HCONH_2$. Последняя фракция обладает сильным запахом 2,4,6-триметилтриазина-1,3,5, выделить который не удалось; выкристаллизовывается только формиат формамидина, т. пл. 206° (из сп.-эф.). Р. О.

43195. Исследование гептатриазинов. Сообщение I. Восстановление *о*-нитрофенилгидразонов цикланонов. Спараторе (Ricerche sulle eptatriazine. Nota I. Riduzione degli *o*-nitrofenilidrazoni dei ciclanoni. Sparatore Fabio) Gazz. chim. ital., 1955, 85 № 9—10, 1098—1110 (итал.)

Для синтеза гептатриазинов изучено действие $Na_2S_2O_4$ на *о* нитрофенилгидразоны циклогексанона (I), камфоры (II) и циклопентанона (III) (см. Perkin W. H., Riley G. C., J. Chem. Soc., 1923, 123, 2408). При этом II дает *о*-аминофенилгидразон камфоры (IV), что подтверждено образованием *о*-нитробензилиденового производного, т. пл. 168—170° (из сп. и петр. эф.), и *п*-диметиламинобензилиденового производного, т. пл. 166—167° (из сп.), при конденсации IV в CH_3OH при ~20° с *о*-нитробензальдегидом (V) и соответственно *п*-диметиламинобензальдегидом; образованием производного азимидобензола (VI) при действии HNO_2 на IV, а также неизменяемостью IV при действии порошка Zn в лед. CH_3COOH. IV получается также с колич. выходом при восстановлении II порошком Zn в лед. CH_3COOH. Действие $Na_2S_2O_4$ на I, вопреки ранее высказанному предположению (см. ссылку выше), приводит не к гептатриазину, а к (*о*-аминобензол)-азоциклогексену (VII). Строение VII подтверждено восстановлением порошком Zn в лед. CH_3COOH с образованием циклогексанона, *о*-фенилендиамина (VIII) и NH_3, образованием *о*-нитробензилиденового производного VII (CH_3OH, V, кипячение 1 час), т. пл. 155—157° (из сп.), диазотированием VII и сочетанием полученной соли диазония с β-нафтолом (IX) с образованием азокрасителя, т. пл. 126—128° (из сп.). Аналогично из III и $Na_2S_2O_4$ получен (*о*-аминобензол)-азоциклопентен (X), которому придано строение по аналогии с VII. Строение X подтверждено также восстановлением порошком Zn в лед. CH_3COOH до циклопентанона, VIII и NH_3, диазотированием и сочетанием полученной соли диазония с IX

до красного азокрасителя. 7,6 *г* пернитрозокамфоры и 6 *г* *о*-нитрофенилгидразина нагревают на водяной бане 1 час, промывают CH_3OH, получают 8 *г* **II**, т. пл. 88—89° (из CH_3OH). К кипящему р-ру 5 *г* **II** в 50 *мл* спирта и 15 *мл* конц. NH_4OH добавляют р-р 14 *г* $Na_2S_2O_4$ в 60 *мл* воды, водно-спирт. слой разбавляют 200 *мл* воды + 10 *мл* конц. NH_4OH, извлекают эфиром 2,8 *г* **IV**, т. пл. 114—115°. 2 *г* **II** в 100 *мл* 80%-ного спирта смешивают с 0,5 *мл* CH_3COOH и 20 *г* порошка Zn, перемешивают несколько минут, фильтрат разбавляют водой, извлекают эфиром 1,5 *г* **IV**. К р-ру **IV** в разб. HCl по каплям прибавляют разб. р-р $NaNO_2$, получают **VI**, т. пл. 89—91° (из сп.-воды, 2 : 1). Аналогично **IV** получены **X**, т. пл. 70—73° (из петр. эф.), и **VII**, т. пл. 143° (из сп.). Л. Я.

43196. **Исследование гептатриазинов. Сообщение II. Восстановление моно-*о*-нитрофенилгидразонов α-дикарбонильных соединений.** Спараторе (Ricerche sulle eptatriazine. Nota II. Riduzione dei mono-*o*-nitro-fenil-idrazoni di composti α-dicarbonilici. Sparatore Fabio), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 9—10, 1284—1299 (итал.)

В продолжение предыдущей работы с целью синтеза гептатриазинов (см. сообщение I, пред. реф.) изучено восстановление этилового эфира (**I**), амида (**II**) и анилида (**III**) α-(*о*-нитрофенилгидразона)-β-кетомасляной к-ты. При действии $Na_2S_2O_4$ **I** дает гидразоаминопроизводное *о*-$NH_2C_6H_4NH{-}N{=}C(COOC_2H_5)\cdot COCH_3$(**IV**) и азоаминопроизводное *о*-$NH_2C_6H_4N{=}{=}NC(COOC_2H_5){=}C(OH).CH_3$ (**V**), легко переходящие друг в друга, и в-во (**VI**) с т. пл. 85—86,5° невыясненного строения. В этих же условиях **II** дает аминофенилгидразон (**VII**). **IV** и **VII** не циклизуются до гептатриазонов при плавлении и продолжительном кипячении со спиртом, а при кипячении со спирт. р-ром HCl осмоляются. Восстановление **II** посредством Zn в спирте в присутствии CH_3COOH приводит к **VII**, а **I** в этих условиях дает этиловый эфир 1,4-дигидробензо-1,2,4-триазинкарбоновой-3 к-ты (**VIII**), который при действии $N_2H_4\cdot H_2O$ образует в-во $C_{26}H_{22}O_4N_{12}$ (**IX**). При восстановлении **III** посредством Zn в спирте в присутствии CH_3COOH при 50° в соответствии с ранее описанными данными (Fierz-David H. E., Ziegler E., Helv. chim. acta, 1928, 11, 776) получается *о*-фенилендиамин, производное дигидропиразина (**X**), т. пл. 223° (из 50°-ной CH_3COOH), и в-во с т. пл. 211°, которому ранее ошибочно приписывалась ф-ла $C_{16}H_{14}ON_4$ и строение соответствующего гептатриазина; на самом деле это в-во является анилидом 1,4-дигидробензо-1,2,4-триазинкарбоновой-3 к-ты. При ведении процесса восстановления **III** в кипящем спирте образуется преимущественно **X**.

$C_6H_5NHCOCH{-}N{=}CCH_3$ **X**
$CH_3C{=}N{-}CHCONHC_6H_5$

Приведены УФ-спектры вновь полученных, а также описанных соединений (см. ссылку выше). К кипящему р-ру 0,015 моля **I** в 50 *мл* спирта + 15 *мл* NH_4OH, насыщ. CO_2, добавляют по каплям р-р 13 *г* $Na_2S_2O_4$ в 50 *мл* воды, верхний слой разбавляют водой, извлекают эфиром, выпаривают, фракционной кристаллизацией из спирта выделяют красные кристаллы с т. пл. 97—98°, желтые кристаллы с т. пл. 119—120° (красный продукт превращается в желтый при контакте с р-рителем) и из маточного р-ра **VI**. 2 *г* **I** в 100 *мл* 80%-ного спирта + 0,5 *мл* CH_3COOH восстанавливают при 50° посредством 20 *г* порошка Zn, через 30 мин. фильтруют, разбавляют 300 *мл* воды, охлаждают, через несколько часов получают **VIII**, т. пл. 118° (из маточного р-ра выделено немного в-ва с т. пл. 65°). 0,2 *г* **VIII**, 5 *мл* абс. спирта и 0,06 *г* 90%-ного $N_2H_4\cdot H_2O$ кипятят несколько минут, выделяют **IX**, т. пл. 220—221°, и после затвердевания 300—310° (из сп.). 5 *г* **I** кипятят несколько минут со 100 *мл* насыщ. спирт. р-ра NH_3, получают **II**, выход колич., т. пл. 214—215° (из сп.). При восстановлении **II** аналогично **I** образуется **VII**, т. пл. 159—160° (из сп.). Л. Я.

43197. **Реакции формамида. Сообщение V. Новые синтезы оксазолов и α-формаминокетонов.** Бредерек, Гомпер (Neue Synthesen von Oxazolen und α-Formamino-Ketonen. (Formamid-Reaktionen, V. Mitteil.), Bredereck Hellmut, Gompper Rudolf), Chem. Ber., 1954, 87, № 5, 726—732 (нем.)

Изучена р-ция образования незамещ. в положении 2 оксазолов из α-окси-(**I**) и α-формокси-(**II**) кетонов и формамида (**III**) в среде HCOOH или H_2SO_4. Получены из **II** в присутствии HCOOH: 4,5-ди-*н*-пропил (**IV**), 4,5-диамил-(**V**), 4,5-дифенил-(**VI**)-оксазолы, и из **I** в присутствии H_2SO_4 — 4,5-диэтил-(**VII**), **IV**, 4,5-диизопропил-(**VIII**), 4,5-диизобутил-(**IX**), **VI** и 4,5-тетраметилен (**X**)-оксазолы. В качестве исходных в-в синтезированы следующие **II**: бутироинформиат (**XI**), капроноинформиат (**XII**), бензоинформиат (**XIII**) и бензилформиат (**XIV**). При взаимодействии **I** с **III** в диметилформамиде (**XV**) получены α-формаминокетоны: 4-формаминогексанон-3 (**XVI**), 5-формаминооктанон-4 (**XVII**) и формилдезиламин (**XVIII**); проведение р-ции в пиридине или хинолине выхода α-формаминокетонов не увеличивает. Из **XVII** и **XVIII** с $HCOONH_4$ получены 4,5-ди-*н*-пропил-(**XIX**) и 4,5-дифенил-(**XX**)-имидазолы. Кипятят 2 часа 9 *г* **XI**, 14 *г* **III** в 50 *г* HCOOH, выливают в воду, подщелачивают, извлекают C_6H_6 и получают **IV**, выход 75%, т. кип. 78°/14 *мм*; аналогично из 11,4 *г* **XII**, 14 *г* **III** и 50 *г* HCOOH (3 часа) получают **V**, выход 70%, т. кип. 93—96°/0,3 *мм*; из 12 *г* **XIII**, 14 *г* **III** и 50 *г* HCOOH (2 часа) получают **VI**, выход 61%, т. кип. 122°/0 01 *мм*, т. пл. 44°. Нагревают 11,6 *г* пропионина (**XXI**), 45 *г* **III** и 200 *г* конц. H_2SO_4 2,5 часа при 100° и 30 мин. при 140°, выливают на воду, подщелачивают, извлекают эфиром и получают **VII**, выход 72%, т. кип. 53°/12 *мм*; аналогично из 14 *г* бутироина (**XXII**), 70 *г* **III** и 20 *г* конц. H_2SO_4 (1 час 100°; 2,5 часа 150°) получают **IV**, выход 65%, т. кип. 182°/760 *мм*, 68—71°/10 *мм*; из 14 *г* изобутироина, 70 *г* **III** и 20 *г* конц. H_2SO_4 (1 час 100°, 4 часа 150°) — **VIII**, выход 33%, т. кип. 55—57°/10 *мм*; из 17 *г* изовалероина, 45 *г* **III** и 9,8 *г* конц. H_2SO_4 (2,5 часа 100°, 30 мин. 150°) — **IX**, выход 30%, т. кип. 202°/760 *мм*, 85—88°/10 *мм*; из 10,5 *г* бензоина (**XXIII**), 45 *г* **III** и 9,8 *г* конц. H_2SO_4 (1 час 100°; 2,5 часа 150°) — **VI**, выход 55%; из 11 *г* циклогексанолона, 45 *г* **III** и 9,8 *г* конц. H_2SO_4 (3,5 часа 100°, 30 мин. 150°) — **X**, выход 50%, т. кип. 170°/760 *мм*, 80—83°/10 *мм*. К р-ру 14 *г* **XXII** в 100 *г* безводн. HCOOH в три порции приливают 46 *г* PCl_3, выливают в воду, нейтрализуют NaOH, извлекают эфиром и получают **XI**, выход 70%, т. кип. 212—215°/760 *мм*, 95—96°/10 *мм*; аналогично из 20 *г* карпоноина, 100 *г* HCOOH и 50 *г* PCl_3 получают **XII**, выход 61%, т. кип. 97—101°/0,1 *мм*. К смеси 10,5 *г* **XXIII** и 46 *г* HCOOH небольшими порциями приливают $SOCl_2$ до растворения **XXIII**, выливают в воду и получают **XIII**, выход 91%, т. кип. 138°/0,01 *мм*, т. пл. 68°. Аналогично **XI** из 10,5 *г* $C_6H_5CH_2OH$, 100 *г* HCOOH и 60 *г* PCl_3 получают **XIV**, выход 66%, т. кип. 83—84°/10 *мм*. Нагревают (14 час.) 11,6 *г* **XXI**, 5 *г* **III** и 50 *г* **XV**, отгоняют в вакууме **XV**, остаток растворяют в эфире, насыщают HCl (газ), фильтруют от хлоргидрата и имидазола, эфир удаляют и получают **XVI**, выход 42%, т. кип. 149—145°/10 *мм*; аналогично из 28 *г* **XXII**, 11 *г* **III** и 50 *г* **XV** (16 час.) получают **XVII**, выход 50%, т. кип. 159—161°/12 *мм*; из 21 *г* **XXIII**, 5 *г* **III** и 50 *г* **XV** (11 час.) получают **XVIII**, выход 46%, т. кип. 190—195°/0,05 *мм*, т. пл. 122° (из воды). Из 17 *г* **XVII**, 32 *г* $HCOONH_4$ и 100 *г* HCOOH (5 час.) по

выливании в воду, подщелачивании и извлечении эфиром получают **XIX**, выход 72%, т. кип. 178—180°/14 *мм*, т. пл. 66°; хлоргидрат, т. пл. 163° (из малонового эфира); аналогично из 12 *г* **XVIII**, 16 *г* $HCOONH_4$ и 70 *г* HCOOH (3 часа) получают **XX**, выход 86%, т. пл. 231° (из малонового эфира). Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 35909. З. М.

43198. Реакции формамида. Сообщение VI. Заметка к получению имидазолов из оксазолов с помощью формамида. Бредерек, Гомпер, Вильд (Notiz zur Darstellung von Imidazolen aus Oxazolen mittels Formamids (Formamid-Reaktionen, VI. Mitteilung), Bredereck Hellmut, Gompper Rudolf, Wild Helmut), Chem. Ber., 1955, **88**, № 9, 1351—1352 (нем.)

Некоторые оксазолы (I) не способны превращаться в имидазолы ни при кипячении с формамидом (II), ни при действии NH_4OH. Однако при нагревании I с II в присутствии NH_4OH (в автоклаве при 200—210° 5 час.) с хорошим выходом были получены соответствующие имидазолы. Повидимому, II является конденсирующим средством. Авторы предполагают, что эта р-ция обмена является общей для устойчивых I. Таким образом были получены 2,4,5-трифенилимидазол (из 5 *г* 2,4,5-трифенилоксазола в 40 *г* II и 100 *мл* жидкого NH_3), выход 85%, т. пл. 273° (из сп.); 2-*н*-гептил-4,5-дифенилимидазол из 2-*н*-гептил-4,5-дифенилоксазола (III), выход 80%, т. пл. 161° (из водн. сп.); 2-метил-4,5-ди-*н*-пропилимидазол из 2-метил-4,5-ди-*н*-пропилоксазола, выход 70%, т. пл. 108° (переосаждением CH_3COOH из NH_4OH); 2,5-диэтил-4-фенилимидазол из 2,5 диэтил-4-фенилоксазола, выход 25%, т. пл. 131°. 82 *г* бензоинкаприлата и 92 *г* CH_3COONH_4 в 325 *г* лед. CH_3COOH кипятят 3 часа, выливают в воду, нейтрализуют NaOH и экстрагируют эфиром III, выход 57%, т. кип. 176—178°/1,5·10^{-3} 2,4,5-триэтилимидазол получить не удалось. М. Л.

43199. 1-арилокси-3-(N-гетероциклоамино)-пропанолы-2. Поллард, Ингуолсон (1-aryloxy-3-(N-heterocyclicamino)-2-propanols. Pollard C. B., Ingwalson R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3402—3403 (англ.)

В связи с фармакологич. активностью аминоспиртов, алкаминоэфиров, фенолов и арилалканолов, по схеме

$$ROCH_2-\overline{CHCH_2O} + HR' \rightarrow ROCH_2CH(OH)CH_2R' \quad (1)$$

синтезированы соединения (**Iа-ж**), являющиеся одновременно спиртами и эфирами: **а** R = C_6H_5, **б** *п*-ClC_6H_4, **в** *о*-ClC_6H_4, **г** 2,4-$Cl_2C_6H_3$, **д** *м*-$CH_3C_6H_4$, **е** *о*-$CH_3C_6H_4$, **ж** α-$C_{10}H_7$; R' = N-пирролидил, N-пиперидил или N-морфолинил. Исходные окиси получены с выходом 22,8—56% при нагревании до 70° соответствующего фенола с дихлоргидрином (смесь 70% 2,3-дихлорпропанола-1 и 30%, 1,3-дихлорпропанола-2) с последующим прибавлением за 2 часа 27%-ного р-ра NaOH и нагреванием (100°, 15—60 мин.) (Fairbourne Arthur и др., J. Chem. Soc., 1932, 1965). Прибавлением (45 мин.) 0,2 моля 1,2-эпокси-3-феноксипропана к 0,22 моля кипящего пирролидина, содержащего небольшое кол-во воды, с последующим нагреванием (~150°, 135 мин.) получен **Iа** (R' = N-пирролидил), выход 83,2%, т. кип. 130—136°/1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 118,2—119,2°; бромгидрат, т. пл. 116,2—118,2°. Аналогично синтезированы следующие I (указываются значения R', выход в %, т. кип. °С/*мм*, т. пл. в °С): R' = N-пирролидил: **Iб**, колич.,—, 90—91; **Iв**, 79, 144—145/0,7, 61—62 ; **Iг**, 93,3, 162—165/1, 79,1—79,6; **Iд**, 92,8, 135—139/1,—; хлоргидрат, т. пл. 117,2—117,7°; **Iе**, 87,8, 124—128/1, 48,7—50,2; **Iж**, 76,4, 178—186/0,5, 71,5—72,5; хлоргидрат, т. пл. 161,5—163°. R' = N-пиперидил: **Iа**, 84,4, 155—180/1, —; хлоргидрат, т. пл. 150,9—151,9°; бромгидрат, т. пл. 134,1—135,1°; **Iб**, колич., —, 74,6—75,1; хлоргидрат, т. пл. 157—158°; **Iв**, 87, 158—159/0,9, 70,1—71,1; хлоргидрат, т. пл. 151,4—152,4°; **Iг**, 87,6, 168—170/1, 88—89; хлоргидрат, т. пл. 149,9—150,9°; **Iд**, 91,8, 132—136/1, —; хлоргидрат, т. пл. 128,6—129,6°; **Iе**, 80,3, —, 59—60; хлоргидрат, т. пл. 134,5—135,5'; **Iж**, 84,2, 182—187/0,3, 82,1—83,1; хлоргидрат, т. пл. 183,6—184,6°. R' = N-морфолинил: **Iа**, 94,1, 150—184/1, 67,5—68; **Iб**, колич., —, 65,5—66,6; **Iв**, 88,2, 170—177/1, 69—70; **Iг**, 90,5, 176—183/1, —; хлоргидрат, т. пл. 147,5—149°; **Iд**, 83,3, 148—152/1, —; хлоргидрат, т. пл. 143,9—144,9°; **Iе**, 90,4, 139—141/1,—, 66—67; **Iж**, 86,4, 190—206/0,5,—; хлоргидрат, т. пл. 190,1—191,1°. В. А.

43200. Новые соединения с аминной и амидной функциями — производные гидрированного хинолина, содержащего остатки пиперидина и морфолина. Ланди-Витторн (Nuovi composti a funzione amminica ed ammidica derivati dalle chinoline idrogenate contenenti radicali della piperidina e della morfolina. Landi-Vittory Rodolfo), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 11, 1438—1440 (итал.)

Ввиду наличия интересных фармакологич. свойств у производных тетрагидрохинолина и тетрагидроизохинолина с боковыми глицинамидными или β-аланинамидными цепочками ранее описанными методами (Gazz. chim. ital., 1951, **81**, 98; РЖХим, 1955, 40159) получен ряд новых аналогичных производных тетрагудрохинолина, тетрагидроизохинолина и декагидрохинолина. Смесь 0,1 моля N-хлорацетилпиперидина или N-хлорацетилморфолина нагревают с 0,2 моля основания при 100° (24 часа), добавляют воды, подщелачивают (K_2CO_3), извлекают $CHCl_3$, разгонкой выделяют (в-во, т. кип. в °С/*мм*, $n^{24}D$): N-(карбпиперидидометил)-декагидрохинолин, 148—157/0,09; 1,5170; N-(карбморфолидометил)-декагидрохинолин, 130—136/0,1, 1,5080; N-(карбпиперидидометил)-тетрагидрохинолин, 183—190/0,12, т. пл. 74°, —; N-(карбпиперидидометил)-тетрагидроизохинолин, 147—160/0,09, —; N-(карбоморфолидометил)-тетрагидроизохинолин, 165—170/0,1, —. Аналогично из N-β-хлорпропионилпиперидина или N-β-хлорпропионилморфолина получены (в-во, т. кип. в °С/*мм*, $n^{24}D$): N-(карбпиперидидоэтил)-декагидрохинолин, 158—176/0,08, 1,5214; N-(карбморфолидоэтил)-декагидрохинолин, 160—163/0,1, 1,5199; N-(карбпиперидидоэтил)-тетрагидрохинолин, 170—185/0,11, —; N-(карбпиперидидоэтил)-тетрагидроизохинолин, 170—178/0,08; пикрат, т. пл. 108° (из сп.); N-(карбморфолидоэтил)-тетрагидроизохинолин, 172—194/0,1, 1,5605; оксалат, т. пл. 145° (из сп.-эф.). Взаимодействием N-хлорацетилдекагидрохинолина с пиперидином (I) или морфолином, N-β-хлорпропионилтетрагидроизохинолина или N-β-хлорпропионилдекагидрохинолина с I получены (в-во, т. кип. в°С/*мм*, $n^{24}D$): N-(пиперидиноацетил)-декагидрохинолин, 143—148/0,09, 1,5131; оксалат, т. пл. 178° (из сп.-эф.); N-(морфолиноацетил)-декагидрохинолин, 144—152/0,1, т. пл. 58°; N-(β-пиперидинопропионил)-декагидрохинолин, 168—173/0,08, 1,5192; оксалат, т. пл. 199° (из сп.-эф.); N-(β-пиперидинопропионил)-тетрагидроизохинолин, 160—175/0,15. Как описано ранее, для ряда тетрагидрохинолина (см. ссылку выше) получены (в-во, т. кип. в °С/*мм*, $n^{24}D$): N-(N,N-диэтилкарбамидометил)-декагидрохинолин, 125—130/0,1, —; N-(N-метилкарбамидоэтил)-декагидрохинолин, 137—145/0,1, 1,5075; N-(N,N-диэтиламиноацетил)-декагидрохинолин, 126—131/0,1, 1,4959; N-(N-β-дигидронафтилкарбамидометил)-тетрагидроизохинолин, 190—220/0,1, т. пл. 85°. Л. Я.

43201. Синтезы производных тиазола. I. Кадзи, Нагасима, Нинон, Ханада (Thiazole誘導

體の合成研究. 第1報. 鍛冶健司, 長島弘, 二ノ井襄, 花田俊彦), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 4, 438—441 (япон.; рез. англ.)

Синтезированы 4-бензил-(I) и 4-(*n*-нитробензил)-2-аминотиазол (II), выход соответственно 80,6 и 68,1%, путем нагревания фенил- и *n*-нитрофенил-ω-диазоацетона (III) с NH_2CSNH_2 в спирте. Р-цию можно считать упрощенным методом циклизации по Ганчу. III получают из *n*-$NO_2C_6H_4CH_2COCl$ и CH_2N_2, выход 91,7%, т. пл. 92,5—93,5°. *n*-Нитрофенил-ω-хлорацетон, выход 90%, т. пл. 91—92°. II синтезирован по Ганчу с выходом 83,1%, т. пл. 172,5—173,5°. Выход I по Ганчу 59%, т. пл. 92,5—93,5°. Т. А.

43202. Синтезы производных тиазола, содержащих остаток дифенилового эфира. II. Томита, Такасэ (Diphenyl Etherを基核とる教種の誘導體の合成. 第2報. 富田眞雄, 高瀨宗章), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 9, 1077—1081 (япон.; рез. англ.)

С целью испытания антибактериальной активности синтезированы: *м*-(I) и *о*-(II)-(тиазолил-2)-, *м*-(III) и *о*-(IV) (4-метилтиазолил-2)-аминодифениловые эфиры; *м,м'*-(V), *о,о'*-(VI) и *n,n'*-(VII) *бис*-[(тиазолил-2)-амино]-, *м,м*-(VIII), *о,о'*-(IX) и *n,n'*-(X) бис-[(4-метилтиазолил-2)-амино]-дифениловые эфиры, а также 3-(тиазолил-2')-(XI) и 3-(4'-метилтиазолил-2')-(XII)-аминодифениленоксиды. I, выход 45,5%, т. пл. 120—121°; пикрат, т. пл. 182,5°, синтезирован конденсацией α, β-дихлордиэтилового эфира (XIII) с 3-тиокарбамидодифениловым эфиром (XIV), т. пл. 124—125°, полученным с 83,3%-ным выходом р-цией 3-аминодифенилового эфира с тиомочевиной; аналогично из XIII и 2-тиокарбамидодифенилового эфира (XV), т. пл. 124°, XIV и монохлорацетона (XVI), или XV и XVI получены соответственно II — IV (приведены выход в %, т. пл. в °С; пикрат, т. пл. в °С); II, 25,4, 85,5—86, 158; III, 67,2; хлоргидрат, т. пл. 114—115°, 181,5; IV, 33,7; 79,5—80,5 189,5; из *м,м'*- (XVII, *о,о'*-(XVIII) или *n,n'*-(XIX) *бис*-(тиокарбамидо)-дифениловых эфиров (т. пл. соответственно: 271°, 186—186,5° (разл.) и 213° (разл.)) и XIII получают V, 28,8, 154—155; 196 (разл.); VI, 33,1, 171—172, 235,5 (разл.), или VII, 11,5, 185—187, 235 (разл.); из XVII, XVIII или XIX и монобромацетона или XVI—VIII, 23,2, 116—118, 201 (разл.); IX, 37,6, 174, 238 (разл.), или X, 27, 208—209, 229,5—230 (разл.); из 3-тиокарбамидодифенилоксида, т. пл. 222° (разл.), и XIII или XVI—XI, 34,5, 165—165,5, или XII, 31,9, 174,5. Показано, что антитуберкулезная активность дифенилового эфира усиливается при введении в его молекулу тиазолиламиногрупп, особенно в орто-положение. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 16108. Д. В.

43203. Синтезы производных тиазола, содержащих остаток дифенилового эфира. III. Томита, Аммо (Diphenyl Etherを基核とする數種のThiasole誘導體の合成. 第3報. 富田眞雄, 安茂壽夫), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 9, 1082—1084 (япон.; рез. англ.)

С целью фармакологич. испытаний конденсацией *о*-(I) (т. пл. 168—170°), *м*-(II) (т. пл. 108—109,5°) или *n*-(III) (т. пл. 167°) тиокарбамидодифенилсульфидов с α, β-дихлордиэтиловым эфиром (IV) синтезированы *о*-(т. пл. 82°; пикрат, т. пл. 168—170°), *м*-(т. пл. 119,5—120,5°) и *n*-(т. пл. 122—124°)-(тиазолил-2)-аминодифенилсульфиды; аналогично из I, II или III и монохлорацетона (V) получены *о*-(т. пл. 72—73°; пикрат, т. пл. 179—180°), *м*-(т. пл. 96—97°) и *n*-(т. пл. 111—112°)-(4-метилтиазолил-2)-аминодифенилсульфиды; из *n,n'*-*бис*-тиокарбамидодифенилсульфида, т. пл. 213° (разл.), и IV или V — *n,n'*-*бис*-[(тиазолил-2)-амино]- и *n,n'*-*бис*-[(4-метилтиазолил-2)-амино]-дифенилсульфиды, т. пл. 226° (разл.) и >250° соответственно. Д. В.

43204. Синтез соединений для химиотерапии туберкулеза. V. Некоторые превращения тиосемикарбазонов пиридилальдегидов. Гарднер, Уэнис, Ли (The synthesis of compounds for the chemotherapy of tuberculosis. V. Some transformations of pyridylaldehyde thiosemicarbazones. Gardner Thomas S., Wenis F., Lee John), J. Organ. chem. 1955, **20**, № 8, 976—980 (англ.)

Два ряда замещ., тиазолов SCH = C (R) NHC = NN = =CHR' (I) и C (=NH) SCH=C (R)N—N=CHR' (II) получены из тиосемикарбазонов (ТК) пиридилальдегидов в результате применения различных методов. При конденсации свободных оснований R'CH = N—$NHCSNH_2$ (III) с хлорацетоном (IV) получены следующие I: R=CH_3, R'=2-пиридил (Iа) R=CH_3, R'-3-пиридил (Iб), R=CH_3, R'-4-пиридил (Iв) и с хлорацетофеноном (V) R=C_6H_5, R'-4-пиридил (Iг). Строение I подтверждается их устойчивостью к горячему 50%-ному р-ру NaOH. Конденсацией хлоргидрата ТК никотинового альдегида (VI) с IV, хлорацеталем (VII) и V получены соответственно следующие II: R=CH_3, R'=3-пиридил (IIа), R=H, R'-3-пиридил (IIб) и R=C_6H_5, R'-3-пиридил (IIв). Все II с р-ром NaOH выделяют NH_3, что подтверждает их ф-лы строения. Образование II объясняется тем, что в кислой среде первичная NH_2 группа образует соль, поэтому в р-ции участвует NH-группа. ИК-спектр подтверждает наличие в I и II NH-группы (3μ). Осторожное окисление VI приводит к 2-амино-5-(3-пиридил)-1,3,4-тиадиазолу (VIII). Дихлоргидрат IIа активен против *M. lerpaemurium* и против туберкулеза (порядка *n*-аминосалициловой к-ты). При замене серы в VI изостерной NH-группой получается гуанилгидразон, лишенный активности. 5 *г* ТК пиколинового альдегида и 30 *мл* IV в 250 *мл* CH_3OH кипятят 8 час., отгоняют и получают дихлоргидрат Iа, выход 6 *г*, т. пл. 238—240° (разл., из CH_3OH, содержащий HCl). Аналогично из 20 *г* ТК изоникотинальдегида (IX) и IV получают 33 *г* дихлоргидрата Iв, т. пл. 255—257° (из CH_3OH + HCl). Из 7,2 *г* IX и 6,5 *г* V получают 10 *г* дихлоргидрата Iг, т. пл. 258—260° (из CH_3OH). Смесь 114 *г* VI (основание), 75 *г* IV в 4 *л* CH_3OH кипятят 5 час., добавляют 75 *г* IV и вновь кипятят 18 час., получают 110 *г* дихлоргидрата Iб, т. пл. 225—226° (из CH_3OH + HCl); Iб, т. пл. 212—214° (разл., из сп.). 122 *г* VI, 110 *г* IV в 4 *л* в CH_3OH кипятят 23 часа, упаривают досуха и получают дихлоргидрат IIа, выход 108 *г*, т. пл. 228—230° (разл., из CH_3OH); IIа, т. пл. 210—212° (разл., из CH_3OH). Аналогично из 20 *г* VI, VII, 500 *мл* CH_3OH + 10 *мл* конц. HCl получают дихлоргидрат IIб, выход 22 *г*, т. пл. 214—215° (из CH_3OH). Из 32,4 *г* VI, V (CH_3OH, 16 час.) получают 26 *г* дихлоргидрата IIв, т. пл. 229—230° (из CH_3OH). Р-р 100 *г* 3-цианпиридина (X) в 250 *мл* CH_3OH насыщают при 25° CH_3Cl, нагревают (100°, 4 часа, 70 *ат*), упаривают до 1/4 объема и получают хлористый 1-метил-3-цианпиридиний, выход 56 *г*, т. пл. <250°. Смесь 35 *г* последнего, 850 *мл* диэтилового эфира диэтиленгликоля (XI) и 345 *г* безводн. $SuCl_2$ насыщают HCl (газ) до полного растворения, добавляют р-р 31 *г* тиосемикарбазида, в 850 *мл* кипящей воды, кипятят 2 часа и получают комплекс хлорметилата VI (основание) с $SuCl_2$, выход 80 *г*, т. пл. 204—205° (разл. из воды), который разлагают H_2S, получают хлорметилат VI (основания), выход 16 *г*, т. пл. 230—231° (из CH_3OH). 9 *г* последнего с 13,5 *г* 2-карбоксиантрахинона в спирте при 70° дают при конц-ии р-ра соль VI (основание) и антрахинонкарбоновой-2 к-ты, выход 20 *г*, т. пл. 226 (разл., из сп.), соль активна против туберкулеза. 50 *г* VI окисляют водн. р-ром 90 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 80° и выделяют VIII, выход 8 *г*, т. пл. 230—232° (разл., из воды).

Аналогично вышеописанному из 30 г X и бикарбоната аминогуанидина получают комплекс (XII) хлоргидрата гуанилгидразонаникотинальдегида с $SuCl_2$, выход 103 г, т. пл. 196—211° (разл.), из которого выделяются дихлоргидрат гуанилгидразона никотинальдегида, выход 46 г, т. пл. 258—259° (из водн. сп.). Комплекс хлоргидрата семикарбазона никотинальдегида с $SuCl_2$ получен аналогично, т. пл. 198—200° (разл., из воды). Из 60 г X, 62 г 1-амино-3-нитрогуанидина в кипящей воде и XI получают 156 г XII. Сообщение IV, РЖХим, 1955, 28973. Б. Д.

43205. Синтезы производных тиазола. VII. Производные пиримидо-(2,1-b)-тиазола. О т а, Т а н а к а (チアゾール誘導體の合成研究.第 7 報. Pyrimido[2,1-*b*]thiazole誘導體について.大田正樹,田中和雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 9, 966—968 (япон.; рез. англ.)

3 г 2-амино-4-метилтиазола (I) и 10 г $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ нагревают 3,5 часа при 160—170°, охлаждают и обрабатывают 30 мл 10%-ного NaOH, получают 2,5 г 3,7-диметилпиримидо-(2,1-*в*)-тиазолона-5 (II), т. пл. 137° (из воды). 1 г 2-ацетоацетиламино-4-метилтиазола и 10 мл конц. H_2SO_4 нагревают 5 час. при 50—60°, разбавляют водой и нейтрализуют Na_2CO_3, получают 0,9 г II (ср. Adams, Pachter, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5491). 5 г I и 10 г C_2H_5OCH-$C(COOC_2H_5)_2$ нагревают 30 мин. при 110—120°, удаляют спирт, растворяют в C_6H_6 и осаждают петр. эфиром; получают 4 г диэтилового эфира (4-метилтиазолил-2)-аминометиленмалоновой к-ты (III), т. пл. 63—65° (из лигр.) III нагревают 2,5 часа при 200—215°, получают 3-метил-6-карбэтоксипиримидо-(2,1-*в*)-тиазолон-5 (IV), т. пл. 191° (из сп.). 3 г IV обрабатывают 100 мл 2%-ного NaOH 2 часа, подкисляют CH_3COOH до pH 4—5, получают 3-метил-6-карбоксипиримидо-(2,1-*в*)-тиазолон-5 (V) т. пл. 255° (разл.). V нагревают при 350°, возгоняется 3-метилпиримидо-(3,1-*в*)-тиазолон-5, т. пл. 129—130°. При обработке 2-ацетиламино- или 2-бензоиламино-4-метилтиазола конц. H_2SO_4 не образуются какие-либо продукты перегруппировки. 2-ацетоацетиламинотиазол и его 4-фенилпроизводное при действии конц. H_2SO_4 не подвергаются циклизации.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 16,10931. K. Kitsuta

43206. Получение производных 1,2,4-тиадиазола. IX. Реакционная способность метильной группы в положении 2. О т а (1,3,4-Thiadiazole 誘導體に關する研究. 第9報.2-位置のメチル基の反應性について.大田正樹), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 10, 1127—1129 (япон.)

Синтезированы продукты конденсации 2-метил-5-фенил-1,2,4-тиадиазола (I) с ароматич. альдегидами, соответствующие иодметилаты и некоторые цианиновые красители. I с т. пл. 107° получен нагреванием $C_6H_5CONHNHCOCH_3$ с P_2S_5 при 140°. 1,5 г I, 1 г C_6H_5CHO, 0,2 г KOH и 20 мл спирта кипятили 2 часа, выход 2-стирил-5-фенилтиадиазола (II) 0,8 г, т. пл. 137° (из сп.). II получен также нагреванием 1 г I, 1 г C_6H_5CHO и 0,5 г $ZnCl_2$ при 160° (3 часа), выход 1 г. I образует с $ZnCl_2$ молекулярное соединение I·$ZnCl_2$ с т. пл. 216°. 1 г I, 1 г *п*-$NO_2C_4H_4CHO$ и 0,2 г $ZnCl_2$ нагревают при 160° 10 мин., получают 2-(*п*-нитростирил)-5-фенилтиадиазол (III), т. разл. 260—261° (из бзл.). 1 г I, 0,8 г *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ и 0,2 г $ZnCl_2$ нагревают при 160° (1 час), получают 2-(*п*-диметиламиностирил)-5-фенилтиадиазол (IV), выход 1 г, т. пл. 186° (из сп.). Нагреванием I с CH_3J в спирте (3 часа) получен иодметилат (V), т. пл. 207°. Р-р 1,5 г V, 1 г C_6H_5CHO в 20 мл спирта нагревают 5 час. в присутствии 1 капли пиперидина, получен иодметилат II, выход 1 г, т. разл. 204°. Аналогично получены иодметилат III, т. разл. 239°, и иодметилат IV, т. разл. 235°. Смесь 0,5 г V, 0,5 г *п*-$NOC_6H_4N(CH_3)_2$, 20 мл спирта и 1 капли пиперидина кипятят 30 мин., получен иодметилат 2-(*п*-диметиламинофенилазометин)-5-фенилтиадиазола, выход 0,5 г, т. пл. 196°. Р-р 1 г III, 1,2 мл $CH(OC_2H_5)_3$ в 8 мл пиридина кипятят 3 часа, получен карбоцианин с т. разл. 260°. Р-р 0,5 г иодметилата 2-фенилтиадиазола (VI) и 0,5 г III в 20 мл пиридина нагревают при 100° 7 час., выделен монометинцианин с т. разл. 278°. Из маточного р-ра получены красные кристаллы с т. пл. 230—232°. Смесь 0,5 г I, 0,5 г VI, 1 мл 10%-ного KOH и 10 мл CH_3OH нагревают при 100° 6 час., получены темнокрасные кристаллы с т. разл. 197°. Сообщение VIII см. РЖХимБх, 1956, 5110. С. С.

43207. Химия бора. Часть II. Метод приготовления иодоборидов. Л о н г, Д о л л и м о р (The chemistry of boron. Part II. A method for the preparation of iodoborines. L o n g L. H., D o l l i m o r e D.), J. Chem. Soc., 1953, Dec., 3902—3906 (англ.)

Установлено, что при нагревании $(C_3H_7)_3B$ с J_2 в атмосфере N_2 при 155—165° происходит замещение алкильных радикалов и образование $(C_3H_7)_2BJ$ (I). I бесцветная жидкость, дымящая на воздухе, т. кип. 174°, т. пл. —87°. Плотность жидкости при 20° 1,521 ± ± 0,002. Измерением плотности пара установлена мономерная ф-ла, максим. выход I 69%. Замещение второй C_3H_7-группы иодом происходит очень медленно. $C_3H_7BJ_2$ не был выделен. I легко окисляется кислородом воздуха, при этом выделяется J_2; I легко гидролизуется водой. В присутствии кислорода воздуха конечным продуктом гидролиза I является $C_3H_7B(OH)_2$. Часть I см. J. Chem. Soc., 1951, 1608. Г. Н.

43208. Химия бора. Часть III. Реакции замены атомов галоида в галоидоборидах. Д о л л и м о р, Л о н г (The chemistry of boron. Part III. Halogen-exchange reactions of halogenoborines. D o l l i m o r e D., L o n g L. H.), J. Chem. Soc., 1953, Dec., 3906—3910 (англ.)

При нагревании $(н\text{-}C_3H_7)_2BJ$ (I) (2,5 часа, 100°) с 20%-ным избытком $SbBr_3$ в атмосфере N_2 был получен $(н\text{-}C_3H_7)_2BBr$ (II). Аналогично получается $(н\text{-}C_3H_7)_2BCl$ (III). II и III бесцветные жидкости с т. пл. —94° и <—125° и т. кип. соответственно 145° и 127°. Плотность жидкости для II и III соответственно 1,095 ± 0,05 и 0,848 ± 0,003. III самовоспламеняется на воздухе, II — дымит. II и III легко гидролизуются водой. В присутствии кислорода воздуха конечным продуктом р-ции является $н\text{-}C_3H_7B(OH)_2$. Изучены р-ции между I и SbF_3, PbF_2 и AgF. Установлено, что при этом р-ция обмена J на F не проходит. Г. Н.

43209. Взаимодействие треххлористого бора с хлороспиртами и циклическими эфирами. Э д у а р д с, Д ж е р р а р д, Л а п п е р т (Interaction of boron of trichloride with chloro-alcohols and with cyclic ethers. E d w a r d s J. D., G e r r a r d W., L a p p e r t M. F.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1470—1475 (англ.)

Показано, что при взаимодействии BCl_3 с 2-хлорэтанолом (I) и 4-хлорбутанолом (II) в зависимости от соотношения реагентов образуются соответствующие бораты $[(CH_2)_2ClO]_3B$ (III) и $[(CH_2)_4ClO]_3B$ (IV) или алкоксиборхлориды $[(CH_2)_2ClO]_2BCl$ (V), $(CH_2)_2ClOBCl_2$ (VI) и $(CH_2)_4ClOBCl_2$ (VII). Действием 80,1 г I на 47,1 г BCl_3 при —80° получен III с выходом 93,6%, т. кип. 70/0,1 мм. Из 6,8 г I и 4,9 г BCl_3 при —80° получен V, выход 98%. При кипячении в вакууме V диспропорционирует на III и VI, с пиридином дает V·C_5H_5N·4,05 г I и 5,85 г BCl_3 при —80° дают 93% VI, т. кип. 20°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4429, d^{18} 1,358. VI получен также из 4 г BCl_3 и 4,3 г III, при нагревании в вакууме диспропорционирует на BCl_3 и V, с пиридином дает VI·C_5H_5N, VI·$2C_5H_5N$. Окись этилена (2,75 г) реагирует с BCl_3 (7,5 г) при —75°

с образованием **VI** (10,1 *г*). Действием 9,9 *г* **II** в 5 *мл* пентана на 3,55 *г* BCl_3 при —80° получено 9 *г* **IV**, т. кип. 136 — 140°/0,1 *мм*, n_D^{21} 1,4618, d_4^{20} 1,350. Из 2,9 *г* **II** и 3,15 *г* BCl_3 при —80° получен **VII**, выход 98,6%, n_D^{20} 1,4522, d_4^{20} 1,254. **VII** образуется также при действии 4,4 *г* **IV** в 10 *мл* CH_2Cl_2 на 3,1 *г* BCl_3 при —80°, выход 97,4%. При нагревании **VII** разлагается на $Cl(CH_2)_4Cl$, B_2O_3 и BCl_3. Из 5,4 *г* **VII** после нагревания 5 час. при 100° в запаянной трубке получено 0,8 *г* твердого в-ва (возможно B_2O_3) и 3,5 *г* жидкости, из которой выделено 2,9 *г* $Cl(CH_2)_4Cl$. **VII** дает с пиридином **VII**·C_5H_5N. Тетрагидрофуран (**VIII**) образует с BCl_3 аддукт **VIII**·BCl_3, устойчивый при 20°. Он получен с 94%-ным выходом из 3,35 *г* **VIII** в 10 *мл* пентана и 5,45 *г* BCl_3 в 20 *мл* пентана при —80°, т. пл. 88—95° (разл.). Алкоголиз бутиловым спиртом дает **VIII** и $(C_4H_9O)_3B$, гидролиз — **VIII**. При пиролизе аддукта в вакууме (т-ра 100—120°) он превращается в изомерный **VII**, пиролиз при атмосферном давлении приводит к продуктам разложения **VII** — 1,4-дихлорбутану, B_2O_3, BCl_3. Т. Щ.

43210. Борорганические соединения. IV. Аминоэтиловые эфиры диарилборных кислот. Л е т с и н г е р, С к у г (Organoboron compounds. IV. Aminoethyl diarylborinates. L e t s i n g e r R o b e r t L., S k o o g I v a n), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2491—2494 (англ.)

Описан синтез аминоэтиловых эфиров дифенил-(**I**) и ди-*п*-бромфенилборной (**II**) к-т. Предложено использовать аминоэтиловые эфиры для выделения и характеристики диарилборных к-т. При взаимодействии избытка C_6H_5MgBr (**III**) с (*изо*-$C_4H_9O)_3B$ (**IV**) и последующей обработке продуктов р-ции NH_3 выделен аммиакат изобутилового эфира дифенилборной к-ты (**V**), образующий **I** при взаимодействии с $HOCH_2CH_2NH_2$ (**VI**). Исключительная устойчивость **I** объясняется наличием дополнительной координационной связи B←N. В результате перегонки продукта гидролиза **I** разб. HCl получен $[(C_6H_5)_2B]_2O$ (**VII**). Из продуктов взаимодействия *п*-BrC_6H_4MgBr (**VIII**) с *н*-C_4H_9O—B—O—CH_2CH_2—O (**IX**) выделен **II**. Получены также диэтаноламиновые эфиры фенилборной (**X**), *п*-бромфенилборной (**XI**), *п*-анизилборной (**XII**) и α-нафтилборной (**XIII**) к-т 1,2 моля **II** в 475 *мл* эфира добавлены при размешивании к 0,284 моля **IV** в 150 *мл* эфира при 20°. Реакционная смесь гидролизована 200 *мл* 3,6 *М* HCl. При разгонке продуктов р-ции выделено 0,62 *г* дифенила и путем осаждения NH_3 эфирных р-ров фракций с т. кип. 155°/15 *мм* до 175°/15 *мм* 23% **V**, т. пл. 64—67°. 0,394 моля **III** в 420 *мл* эфира медленно добавлены к 0,198 моля (*н*-$C_4H_9O)_3B$ в 500 *мл* эфира при —60°. Продукты р-ции гидролизованы разб. HCl, экстрагированы эфиром, проэтерифицированы смесью 10 *мл* *н*-C_4H_9OH и 700 *мл* $CH_3C_6H_5$ (**XIV**) и расфракционированы в вакууме. Фракции с т. кип. от 70°/1 *мм* до 137°/1 *мм* обработаны NH_3. Выход аммиаката *н*-бутилового эфира дифенилборной к-ты (**XV**) 49%. Из фильтратов после этерификации их $HOCH_2CH_2OH$ (**XVI**) в присутствии **XIV** выделено 18% C_6H_5B—O—CH_2CH_2—O (**XVII**), т. кип. 84—91°/5 *мм*. В тех же условиях из 1,84 моля **III** и 0,92 моля **IX** получено 49% **XV** и 11% **XVII**, а из 0,292 моля C_6H_5Li и 0,146 моля **IX** выделен 41% эфира дифенилборной к-ты и 13% **XVII**. 2,13 *г* **V** смешаны с 2 *мл* **VI** и 100 *мл* **XIV**. После отгонки 90 *мл* **XIV** и остатка получено 89% **I**. 13,70 *г* **V** растворены в 300 *мл* водн. спирта (1 : 2) и смешаны с р-ром 6 *мл* **VI** в 6 *мл* воды. Выход **I** 91%, т.пл. 189—190° (из сп.). Р-р 5,33 *г* **I** в смеси CH_3OH и ацетона подкислен HCl, разбавлен водой и продукты р-ции извлечены эфиром. Выход **VII** 2,11 *г*, т. кип. 210—213°/1 *мм*, т. пл. 104—105°. **VIII** (из 0,3 *г-атома* Mg и 0,3 моля *п*-BrC_6H_4Br) добавлен при размешивании к 0,127 моля **IX** в 600 *мл* эфира при —60°. После гидролиза, этерификации и разгонки продуктов р-ции в вакууме были выделены фракции: (а) 7,50 *г*, т. кип. 144—172°/2 *мм*, (б) 2,87 *г*, т. кип. 172—191°/2 *мм*, (в) 13,23 *г*, т. кип. 191—195°/2 *мм*, (г) 2,53 *г*, т. кип. 195—197°/2 *мм*. Из фракций **а** и **б** после повторной перегонки с **XVI** выделено 8,2% *п*-BrC_6H_4B—O—CH_2CH_2—O, т. кип. 150—153°/15 *мм*, т. пл. 72—80°. Фракция **в** растворена в 1 н. NaOH и р-р экстрагирован эфиром. Щел. р-р подкислен HCl, борорганич. к-та экстрагирована эфиром и обработана 5 *мл* **VI** в 500 *мл* **XIV**. Выход **II** 17%, т. пл. 235—240° (неочищ.). 12,20 *г* $C_6H_5B(OH)_2$ и 10,84 *г* диэтаноламина растворены в 800 *мл* **XIV**. После отгонки 400 *мл* **XIV** из остатка выделено 18,96 *г* **X**, т. пл.212—214°; 214—215° (осажден лигр. из горячего сп.). Аналогично получены **XI**, т. пл. 255—256°, **XII** т. пл. 216—218° и **XIII**, выход 88%, т. пл. 242—234°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 28985. В. В.

43211. Борорганические соединения. V. Синтез аминоэтиловых эфиров несимметричных диарилборных кислот. Л е т с и н г е р, Р и м с (Organoboron compounds. V. The preparation of an unsymmetrical diarylborinate. L e t s i n g e r R o b e r t L., R e m e s N a t h a n i e l), J. Amer. Soc., 1955, **77**, № 9, 2489—2491 (англ.)

Описано получение и свойства аминоэтиловых эфиров α-нафтилфенил- (**I**) и ди-α-нафтилборной (**II**) к-т, а также предложен новый вариант выделения аминоэтилового эфира дифенилборной к-ты (**III**) (см. пред. реф.). **I** был получен как из диизобутилового эфира фенилборной к-ты (**IV**) и α-$C_{10}H_7MgBr$ (**V**), так и из диизобутилового эфира α-нафтилборной к-ты (**VI**) и C_6H_5MgBr (**VII**). При этерификации 2-амино-2-метилпропанолом (**VIII**) продукта кислотного гидролиза **I** получен β-аминоизобутиловый эфир α-нафтилфенилборной к-ты (**IX**). В присутствии $(CH_3)_2N(CH_2CH_2OH)$ (**X**) и воды α-нафтилфенилборная к-та (**XI**), полученная при гидролизе **I**, расщепляется на $C_{10}H_8$ (**XII**) и $(C_6H_5)B(OH)_2$ (**XIII**). **XI** реагирует с Br_2 (в водн. CH_3COOH) с $ZnCl_2$ и с H_2O_2, образуя соответственно C_6H_5Br (**XIV**) и α-$C_{10}H_7Br$ (**XV**); **XII**; α-$C_{10}H_7OH$ (**XVI**). В результате гидролиза **II** HCl получена ди-α-нафтилборная к-та (**XVII**). 1,05 моля **VII** добавлены в течение 1,5 часа при —70° к эфирному р-ру 0,5 моля (*н*-$C_4H_9O)_3B$ (**XVIII**). Через 10 час. продукты р-ции гидролизованы HCl и эфирный слой смешан с 250 *мл* 70%-ного спирта и 42,7 *г* $HOCH_2CH_2NH_2$ (**XIX**). Выход **III** 57%, т. пл. 190—192° (из водн. сп.). 1 моль **V** в 500 *мл* абс. эфира и 300 *мл* C_6H_6 добавлены к 0,5 моля **XVIII** в 300 *мл* эфира при —60°. Продукты р-ции гидролизованы HCl, органич. слой смешан при охлаждении с 42,7 *г* **XIX**. Выход **II** 58%, т. пл. 205—206°. Небольшое кол-во **II** гидролизовано HCl в 50%-ном водн. CH_3OH. После разбавления р-ра водой получена **XVII**, т. пл. 105—106° (высушена над 65%-ной H_2SO_4). 0,5 *г* **XVII** были нагреты в течение 6 час. при 120—130° в атмосфере N_2. Выделено 97% **XII**, т. пл. 80—81°, и 66% (α-$C_{10}H_7)B(OH)_2$, т. пл. 194—196°. 0,049 моля **V** в смеси 20 *мл* эфира и 3 *мл* C_6H_6 добавлены при —60° к 0,05 моля **IV** в 10 *мл* эфира. Продукты р-ции обработаны разб. HCl. **I** осажден 6 *г* **XIX** из водно-спирт. р-ра. Выход **I** 75%, т. пл. 228—229° (из водн. ацетона). Аналогично из 0,1 моля **VI** и 0,3 моля **VII** получено 90% **I**, т. пл. 221—222°. 1,5 *г* **I** гидролизовано встряхиванием эфирного р-ра с 6 н. HCl; остаток после удаления эфира из эфирного слоя смешан с 20 *мл* спирта и **IX** осажден 1 *г* **VIII**

в 1 *мл* спирта. Выход **IX** 87%, т. пл. 199—200°, и **IX** 5% с т. пл. 195—197°. В тех же условиях получен β-аминоизобутиловый эфир **XVII**, т. пл. 208—210°. 0,5 *г* **I** гидролизованы к-той и обработаны 2 *мл* **X** в 2 *мл* спирта. После нагревания 10 мин. р-р разбавлен 25 *мл* воды. Выход **XII** 86%, т. пл. 79—80°. Из фильтрата путем подкисления и экстракции эфиром выделено 82% **XIII**, т. пл. 209—215°. В отсутствие **X** в тех же условиях **I** не изменяется. К смеси **XI**, полученной из 0,018 моля **I**, с 25 *мл* 3,3 *М* CH_3COOH, содержащей 0,08 моля NaF и 0,06 моля CH_3COONa, в течение 2 час. при размешивании добавлен р-р 0,1 моля Br_2 и 14,4 *г* NaBr в 50 *мл* 3,3 *М* CH_3COOH. После кипячения 30 мин. р-р охлажден и обработан Na_2SO_3. Из щел. р-ра с паром отогнано 68% **XIV**, т. кип. 149—164°, $n_D^{27,4}$ 1,5528. Из остатка выделено 1,8 *г* **XV**, т. кип. 153—156°/27 *мм*, n_D^{30} 1,6442, и 0,17 *г* 1,4-дибромнафталина, т. пл. 74—76°. К 0,5 г **I** в 10 *мл* 50%-ного спирта добавлено 5 *мл* 30%-ной H_2O_2. По охлаждении выделено 0,1 *г* **XVI**, т. пл. 88—90°. В результате перегонки с паром р-ра 1 *г* **I** и 2 *г* $ZnCl_2$ в 20 *мл* получено 49% **XII**, т. пл. 79—81°. В. В.

43212. К получению ванадийорганических соединений. Черкасов В. М., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 6, 1136—1139

Описано получение солей типа $ArN_2Cl \cdot VOCl_2 \cdot H_2O$. 0,01 моля $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ в 6 *мл* абс. спирта диазотируют при —5°—0° 0,013 моля $C_5H_{11}ONO$, прибавляют 0,01 моля безводн. VCl_3 в 10 *мл* спирта и 50 *мл* абс. эфира, перемешивают 40—60 мин. (для окисления VCl_3 в $VOCl_2$), быстро отфильтровывают, промывают абс. эфиром, выход $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot VOCl_2 \cdot H_2O$ 40—44%. При взаимодействии 0,02 моля $C_6H_5N_2Cl$ и 0,1 моля VCl_3 выход 80—88%, т. разл. 72—75°. На воздухе быстро разлагается. В тех же условиях *n*-$CH_3OC_6H_4N_2Cl$ и VCl_3 дают более устойчивую (*n*-$CH_3OC_6H_4N_2Cl)_2 \cdot VOCl_2 \cdot H_2O$ выход 80%. *n*-$NO_2C_6H_4N_2Cl$ не реагирует с VCl_3. В токе сухого H_2 взаимодействием $C_6H_5N_2Cl$ с VCl_3 не получено $C_6H_5N_2Cl \cdot VCl_3$ или $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot VCl_3$. Э. У.

43213. Химия органических силиконов. Хидзава, Маэда (有機化學より見たシリコーン, 樋澤裕, 前畔田三), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, **13**, № 4, 149—159 (япон.)

Обзор. Библ. 101 назв. И. Л.

43214. Исследование силиконов. Датт (Studies in silicones. Dutt P. K.), Sci. and Culture, 1955, **20**, № 11, 559—560 (англ.)

При медленном пропускании в паровой фазе *н*-$C_5H_{11}Cl$ через порошкообразный сплав Si-Cu, 1:1, при 300° получают (*н*-$C_5H_{11})_2SiCl_2$ (**I**). Ввиду большой чувствительности к влаге **I** немедленно пропускают в *н*-C_4H_9OH, *н*-C_3H_7OH или окись этилена. При перегонке в вакууме получают (*н*-$C_5H_{11})_2Si(OR)_2$ (**II**). Получают следующие **II** (указаны R и т. кип. в °C/*мм*): *н*-C_4H_9, 125—129/2; *н*-C_3H_7, 110—115/2; CH_2CH_2Cl, 140—145/2. С. И.

43215. О реакциях замещения α-галоида хлорметилдиметилхлорсилана и *бис*-(хлорметил)-тетраметилдисилоксана. Андрианов К. А., Голубенко М. А., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 5, 725—728

При действии избытка $(CH_3CO)_2O$ на $ClCH_2Si(CH_3)_2Cl$ (**I**) получили $ClCH_2Si(CH_3)_2OCOCH_3$ (**II**) и $CH_3COOCH_2Si(CH_3)_2OCOH_2$ (**III**). При гидролизе **I** превратился в $ClCCH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2Cl$ (**IV**), который при обработке CH_3COONa заменяет атомы галоида на CH_3COO-группы. Со спиртом **I** дает $ClCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5$ (**V**). Последний при действии анилина перешел в $C_6H_5NHCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5$ (**VI**). При р-ции **IV** с анилином получили $C_6H_5NHCH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2NHC_6H_5$ (**VII**). 2 моля $(CH_3)_3SiCl$, содержащего 5—10% $SiCl_4$, хлорировали в присутствии активированного C или Cu-сетки при т-ре кипения $(CH_3)_3SiCl$ (приводится рисунок прибора для хлорирования). Хлорирование прекращали при 100°. При разгонке на колонке выделили 139 *г* **I**, т. кип. 113,5—114,2°/750 *мм*. 0,87 моля **I** и 1,2 моля $(CH_3CO)_2O$ нагревали при перемешивании до прекращения конденсации C_2H_5Cl в приемнике. При этом т-ра реакционной смеси достигала 112°. Получили 42,7 *г* **II**, т. кип. 42—45°/7 *мм*, n_D^{20} 1,4345, d_4^{20} 1,0612, и 36 *г* **III**, т. кип. 66—69°/7 *мм*, n_D^{20} 1,4388, d_4^{20} 1,0420. В 1,2 *л* воды при перемешивании постепенно вводили 3 моля **I**; реакционную смесь перемешивали 30 мин. Получили 327 *г* **IV**, т. кип. 204°/745 *мм*, n_D^{20} 1,4398, d_4^{20} 1,0381. 0,5 моля **IV**, 1,25 моля CH_3COONa и 3,4 моля лед. CH_3COOH при перемешивании нагревали (8 час., 130—140°), получили 97 *г* $CH_3COOCH_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2CH_2OCOCH_3$, т. кип. 249,5°/750 *мм*, n_D^{20} 1,4228, d_0^{24} 0,9981. К 1,8 моля **I** при перемешивании и нагревании при 60—80° прибавляли 3,1 моля абс. спирта; затем реакционную смесь нагревали при 80—90° до полного удаления HCl (газа). Получили 221 *г* **V**, т. кип. 131—132°/745 *мм*, n_D^{20} 1,4185, d_4^{20} 0,9512. Нагревали 0,56 моля **V** и 1,72 моля анилина (4 часа, 90—120°). После отделения $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ выделили 56,2 *г* **VI**, т. кип. 117—120,5°/5 *мм*, n_D^{20} 1,5100, d_4^{20} 0,9656. Нагревали 0,65 моля, **IV** и 3,9 моля анилина (6 час., 90—110°). После отделения $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ выделили 58,8 *г* **VII**, т. кип. 188—192°/5 *мм*, n_D^{20} 1,5364, d_4^{20} 1,0199. М. Э.

43216. Изучение соединений, содержащих кремний, связанный с ненасыщенными группами. Ларссон (Zur Kenntnis der Verbindungen mit siliziumgebundenen ungesättigten Gruppen. Larsson Erik), Kgl. fysiogr. sällskap. Lund förhandl., 1955, **25**, № 7, 1—6 (нем.)

Описывается получение $CH_2{=}CHCH_2Si(OC_2H_5)_3$ (**I**), $(CH_2{=}CHCH_2)_2Si(OC_2H_5)_2$ (**II**) и $(CH_2{=}CHCH_2)_3SiOC_2H_5$ (**III**) при р-ции $CH_2{=}CHCH_2MgCl$ с $(C_2H_5O)_4Si$(**IV**). Р-ция проводилась с 0,5 моля **IV** по трем методам (А, Б, и В) при различных соотношениях $CH_2{=}CHCH_2Cl$ (**V**) и **IV**. По методу А и Б р-цию **V** с Mg проводили в очень разб. р-рах (2000 *мл* абс. эф. на 1 моль **V**) при возможно более низкой т-ре, после чего реакционную смесь кипятили (3—4 часа) и смешивали с **IV**. По методу В р-цию **V** с **IV** проводили (5—6 час.) при 70—80°. Приведены отношения **V** к **IV**, выход в % **IV**, **I**, **II**, **III**: 1) по методу А 1 : 1, 31, 18, 12,—; 2 : 1, 12, 27, 19,—; 4 : 1, 8, 9, 31, 17; 6 : 1, 6, 7, 14, 28; 8 : 1,7, 5, 6, 40; 2) по методу Б 1 : 1, 25, 28,—, —; 6 : 1, 6, 8, 10, 23; 8 . 1,— ,—, 7, 32; 3) по методу В 1 : 1, 32, 19, 11,—; 2 : 1, 29, 12, 18, 20; 3 : 1, 13, 16, 18, 36; 6 : 1, 12, 7, 16, 30; 8 : 1, 8, 5, 11, 39. Даны т. кип. в °C/*мм*, n_D^{20}, d^{20}: **I**, 77—78/21, 1,4072, 0,9076; **II**, 82—83/18, 1,4320, 0,8846; **III**, 97/21, 1,4583, 0,8593. При высоких т-рах **I**—**III** полимеризуются; при 20° полимеризация наступает при длительном хранении, в присутствии перекисей. При действии конц. H_2SO_4 при 20° на **I**—**III** отщепляются аллильные группы. К р-ру 0,2 ммоля **I**, 0,1 ммоля **II** или 0,05 ммоля **III** в 20 *мл* лед. CH_3COOH добавляли 25 *мл* 4 н. или 1 н. HCl, 25 *мл* 1 н. KBr и 25 *мл* 0,05 н. $KBrO_3$. Расход брома 3,7—3,9 экв на аллильную группу. При бромировании вначале присоединяется бром, а затем разрывается связь C—Si. К р-ру 0,05 моля **I** в 50 *мл* CCl_4 при охлаждении прибавляют по каплям 2 н. р-р Br в CCl_4. Расход брома 0,04 моля, получили 7,0 *г* $CH_2BrCHBrCH_2Si(OC_2H_5)_3$, т. кип. 148—149°/20 *мм*. При бромировании **II** и **III** выделить чистые бромпроизводные не удалось. М. Э.

43217. Реакция реактивов Гриньяра с алкоксисиланами при повышенных температурах. М а к - Б и, Р о б е р т с, Д ж а д д, Ч ж а о (Reaction of Grignard reagents with alkoxysilanes at elevated temperatures. M c B e e E. T., R o b e r t s C. W., J u d d G. F., C h a o T. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1292—1293 (англ.)

Взаимодействие гриньяровских реактивов с избытком алкоксисиланов при повышенных т-рах дает исключительно монозамещ. продукты. Из 0,499 моля CH_3MgBr и 7,5 моля $Si(OC_2H_5)_4$ при $105 \pm 3°$ получено 5,27% $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ (**I**), т. кип. 111°, $n^{20}D$ 1,3829, и 67,5% $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ (**II**), т. кип. 143—146°, $n^{20}D$ 1,3829; при проведении этой же р-ции в кипящем эфире **II** получен с выходом 12%. Из 0,641 моля $F_3CCH_2CH_2MgCl$ и 8,42 моля $Si(OCH_3)_4$ при $90 \pm 5°$ получен $F_3CCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, выход 94%, т. кип. 79,8—80,5°/87 *мм*, $n^{20}D$ 1,3547, d_4^{20} 1,13. Аналогично получены (приведены выход в %, т. кип. в °С / *мм*): $CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$, 71, 47/3, d_4^{20} 1,211; $(CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2)_4Si$, 12,3, и 2,9, —; $(CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2)_2Si(OC_2H_5)_2$, 77, —; $(CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2)(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$, 61, 92/42, $n^{20}D$ 1,3502; $(CF_3CH_2CH_2)_2Si(OCH_3)_2$, 82, 100,5/57, $n^{20}D$ 1,3531, d_4^{20} 1,256, $(CF_3CH_2CH_2)(CH_3)Si(OCH_3)_2$, —; 96,5—96,8/251, $n^{20}D$ 1,3576, d_4^{20} 1,0954; 1,1-дифторциклопропан, т. кип. –16°. Н. К.

43218. Непрерывный метод получения этилового эфира ортокремневой кислоты. Ц з я н И н - я н ь. (用連續法製備正矽酸乙酯. 江英彦), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim sinica, 1955, **21**, № 1, 33—37 (кит.; рез. англ.)

$Si(OC_2H_5)_4$ (**I**) получен в результате непрерывного смешивания при 20° $SiCl_4$ и 99%-ного C_2H_5OH (1 : 4,2) на колонке. Отдувка выделяющегося во время р-ции HCl (газа) производилась путем пропускания противотоком на колонке реакционной массы и сухого воздуха при 65°. Выход **I** 93%. Наряду с **I** образуется незначительное кол-во полимера. Р. С.

43219. Октаметилциклотетрасилоксан. Х у а н Ч ж и - т а н, В а н Б а о - ж э н ь, С у н ь Ш у - м э н (八甲基環四矽氧烷. 黃志鏜, 王葆仁, 孫樹門), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, 21, № 1, 69—71 (кит.; рез. англ.)

Описан синтез октаметилциклотетрасилоксана (**I**). Взаимодействие $Si(OC_2H_5)_4$ и CH_3MgBr (1 : 2) в эфирном р-ре приводит к $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ (**II**), выход 58%, и незначительному кол-ву $CH_3Si(OC_2H_5)_3$. Гидролиз **II** в эфирном р-ре с помощью HCl (к-ты) дает **I** с выходом 80%. Р. С

43220. Исследования оловоорганических соединений. I. Получение бутилоловянных соединений по реакции Вюрца. К е р к, Л ё й т е н (Investigations on organo-tin compounds. I. The preparation of butyltin compounds by a Wurtz reaction. K e r k G. J. M., v a n d e r, L u i j t e n J. G. A), J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 6, 301—307 (англ.)

Предложен метод получения $(C_4H_9)_4Sn$ (**I**) по р-ции Вюрца, исходя из $(C_4H_9)_2SnCl_2$ (**II**), C_4H_9Cl (**III**) и Na с лучшим выходом, чем исходя из $SnCl_4$ (**IV**) и **III**. При р-ции диспропорционирования 1 моля **I** с **IV** получают 2 моля **II** с выходом 90%; 1 моль **II** возвращают в р-цию с **III** для получения **I**, а второй моль **II** может быть использован для получения дибутилоловянных солей через стадию $(C_4H_9)_2SnO$. В качестве побочного продукта при р-ции **II** и **III** получают $(C_4H_9)_6Sn_2$ (**V**) с выходом ~10%. **V** при хлорировании превращают в $(C_4H_9)_3SnCl$ (**VI**), который при р-ции с **IV** диспропорционируется в **II**. Общий выход превращения **IV** в **II** 87%. К фракции бензина с т. кип. 40—60° (из расчета 0,78 моля **IV** на 1 *л* р-рителя) добавляют 8 молей измельченного Na с диаметром частиц 1 *мм*, после чего прибавляют по каплям в течение 30 мин. смесь 1 моля **IV** и 4 моля **III**. По окончании р-ции через 0,5 — 1,5 часа кипятят еще 4—6 час. при 45—47°, выход **I** 64,4%. Степень алкилирования 3,95. Применение высококипящих р-рителей или изменение степени измельчения Na приводят к снижению выхода. При р-ции **II** (0,74 моля на 1 *л* низкокипящего бзн.) с 10%-ным избытком **III** и измельченным Na в течение 7 час. выход **I** 87,9%, степень алкилирования 3,97, выход **V** 9,4%, потери Sn 2,7%. Смесь 187,5 *г* неочищ. **I** (содержит Cl 1,02%) и 134,5 *г* **IV** нагревают 3 часа при 240°. По охлаждении перегоняют в вакууме, выход **II** 95%. 36 *г* **V** (из р-ции **II** с **III**) хлорируют 30 мин. при ~20° до привеса 4,5 *г*, выход **VI** 83,8%, т. кип. 146—149°/13 *мм*. С. И.

43221. Исследования оловоорганических соединений. II. Получение этилоловянных соединений из оловомагниевого сплава. К е р к, Л ё й т е н (Investigations on organotin compounds. II. The preparation of ethyltin compounds from a tin-magnesium alloy. K e r k G. J. M., v a n d e r, L u i j t e n J. G. A.), J. Appl. Chem., 1954, 4, № 6, 307—313 (англ.)

Предложен метод синтеза $(C_2H_5)_4Sn$ (**I**) и $(C_2H_5)_3SnX$ (где X = Cl, Br) из C_2H_5X и сплава Mg_2Sn (**II**). Оптимальные выходы **I** из C_2H_5Br (**III**) и **II** получают при атмосферном давлении в среде циклогексана в присутствии катализатора Hg или $HgCl_2$, при повышенном давлении в присутствии цилогексана без катализатора. Наилучший выход $(C_2H_5)_3SnBr$ (**IV**) получают при повышенном давлении в среде легкого бензина. Р-ция с C_2H_5Cl (**V**) проходит при повышенном давлении только в присутствии $HgCl_2$ с образованием смеси **I**, $(C_2H_5)_3SnCl$ (**VI**) и $(C_2H_5)_2SnCl_2$ (**VII**). При р-ции **III** (100%-ный избыток) в эфире (50%) со сплавом Mg_2Pb при 80° за 3 часа получают $(C_2H_5)_4Pb$ (**VIII**), выход 40%. Из **V** в тех же условиях за 6 час. выход **VIII** 32%. Высказано предположение, что р-ция **II** и **III** протекает через промежуточное образование $(C_2H_5)_2Sn(MgBr)_2$, который при дальнейшем действии **III** превращается в **I**, **IV**, или $(C_2H_5)_2SnBr_2$ (**IX**). Для получения **II** нагревают 140 *г* Mg и 360 *г* Sn в токе N_2 выше 783° (т. пл. сплава). 21 *г* **II** растирают с 2,1 *г* Hg и кипятят 10 час. с 63 *г* (15%-ный избыток) **III** и 150 *мл* циклогексана. Выход **I** 50%. При кипячении при 60—80° 10 час. смеси 50 *г* **II**, 7 *г* $HgCl_2$, 150 *г* **III** и 250 *мл* циклогексана получают **I** с выходом 54% и **IV** с выходом 1,5%. При нагревании 3 часа при повышенном давлении **II** с 10%-ным избытком **III** при 160° с 40 *мл* циклогексана выходы **I** 61%, **IV** 2% и **IX** 6,5%. При 120%-ном избытке **III** в тех же условиях **I** не образуется, выходы **IV** 67%, **IX** 19%. При проведении р-ции **II** и **III** без циклогексана при повышенном давлении с 18 *мл* бензина (т. кип. 60—80°) при 160°, в течение 3 час. выходы **I** 3,5%, **IV** 56%, **IX** 22%. При 100%-ном избытке **V** при 150° за 3 часа в присутствии 20 *мл* циклогексана и 1,4% $HgCl_2$ от веса **II** получают выходы: **I** 10%, **VI** 16% и **VII** 30%. При замене $HgCl_2$ на Hg (10% от веса **II**) в тех же условиях выходы **I**, **VI** и **VII** составляют 0,5, 35 и 23%. С. И.

43222. Исследования оловоорганических соединений. III. Биоцидные свойства оловоорганических веществ. К е р к, Л ё й т е н (Investigations on ogranotin compounds. III. The biocidal properties of ogranotin compounds. K e r k G. J. M., v a n d e r, L u i j t e n J. G. A.), J. Appl Chem., 1954, **4**, № 6, 314—319 (англ.)

Исследована фунгицидная активность (ФА) соединений типа R_4Sn, R_3SnX (**I**), R_2SnX_2 и $RSnX_3$. Установлено, что наибольшей ФА обладают **I**. ФА испытыва-

лась на культурах: *Botrytis allii* (B), *Penicillium italicum* (P), *Aspergillus niger* (A) и *Rhizopus nigricans niger* (Rh). Конц-ия (K) (в *мгр/л*) для I ($R = C_2H_5$, $X = Cl$), вызывающая полное ингибирование роста культур B 0,5, P 2, A 5, Rh 2. Для $SnCl_4$ и $SnCl_2$ K > 1000 Исследовано влияние X в I на ФА. Приводятся значения K для наиболее эффективных препаратов. Для B I (X = OH) 0,2 и I (X = N-фтальимидил) 0,2, для P I ($X = OC_6H_5$) 1, для A и Rh I (X = OH) 0,5. Изменение X у I дает различие ФА не более чем в 10 раз. Большее влияние на ФА оказывает R. Приводятся значения K для наиболее эффективного в-ва I ($R = н\text{-}C_4H_9$, $X = OCOCH_3$): для B ≤ 0,1, для P ≤ 0,1, для A 0,5, для Rh 0,5, что соответствует ФА для C_6H_5HgBr. Изучено влияние введения галоида в одно фенильное ядро для в-в типа I на их ФА. Приводятся значения K для $(C_2H_5)_2(n\text{-}BrC_6H_4)SnOCOCH_3$ (первая цифра) и для $(C_2H_5)_2$ $(n\text{-}ClC_6H_4)SnOCOCH_3$1 (вторая цифра): для B 0.2; 0,1; для P 0,5, 1; для A 1 и 1, для Rh 1 и 2. У I ($R = n\text{-}ClC_6H_4$, $X = OCOCH_3$) ФА резко падает. Установлено, что pH питательной среды влияет в небольшой степени на ФА. Оптимальные значения ФА для I ($R = C_2H_5$, X = OH) получены при pH 6,9 через 2 дня. Приводятся значения K: для B 0,1, для P 1, для A 0,2, для Rh 0,2. I предложены для практического использования в качестве фунгицидов для защиты древесины от грибков: *Daedalea quercicina*, *Lentinus squamosus*, *Lenzites abietina*, *Merculius lacrimans.*, *Polystictus versicolor* и *Coniophora cerebella*. Приводятся конц-ии импрегнирующего р-ра в %, необходимые для защиты дерева от грибков в практич. условиях: I ($R = C_2H_5$, X = OH) 0,2, I ($R = C_2H_5$, $X = OCOCH_3$) 0,3, $HgCl_2$ 0,7, $CuSO_4$ $ZnCl_2$ пентахлорфенол-5, креозот 100. С. И.

43223. Расщепление некоторых смешанных алифатически-ароматических оловоорганических соединений нитратом серебра. Лесбр, Бюиссон, Лёйтен, Керк (The cleavage of some mixed aliphatic-aromatic tin compounds by silver nitrate. Lesbre M., Buisson R. Luijten J. G. A., Kerk G. J. M. van der), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 8-9, 1056—1061 (англ.)

Изучена р-ция между оловоорганич. соединениями типа: R_3ArSn (I), R_2Ar_2Sn(II) и RAr_3Sn(III) ($R = C_2H_5$ и $н\text{-}C_3H_7$, $Ar = C_6H_5$) и $AgNO_3$ в абс. спирте при 25°. Показано, что скорости и направление р-ции I и II отличны от III. В первом случае выпадает желтый осадок $C_6H_5Ag \cdot AgNO_3$, во втором немедленно выделяется металлич. Ag. Авторы объясняют эти различия положительным индукционным эффектом алкильных групп. Для определения скорости р-ции 25 *мл* р-ра оловоорганич. соединения в абс. спирте (0,02 *моль/л*), встряхивают в термостате при 25° и добавляют 25 *мл* р-ра $AgNO_3$ в абс. спирте (0,03 н). Через определенные промежутки времени добавляют 10 *мл* 0,1 н. р-ра NaCl и оттитровывают избыток NaCl 0,1 н. р-ром $AgNO_3$. Триэтилфенилолово (IV) получают из 30 *г* $C_6H_5SnCl_3$, 14,6 *г* Mg и 75 *г* C_2H_5Br в 150 *мл* эфира при кипячении (3 часа), выход IV 25%, т. кип. 128,5°/12 *мм*. Для синтеза диэтилдифенилолова (V) добавляют (15 мин.) при охлаждении льдом р-р 48 *г* $(C_6H_5)_2SnBr_2$ в 50 *мл* эфира к р-ру C_2H_5MgBr (из 10 *г* Mg. 54 *г* C_2H_5Br, 100 *мл* эф.), смесь кипятят 1 час, выход V 31%, т. кип. 135,5—137°/1 *мм*. Этилтрифенилолово (VI) получают при добавлении 58 *г* $(C_6H_5)_3SnCl$ в 200 *мл* эфира к C_2H_5MgBr (0,3 моля) в 90 *мл* эфира, выход VI 68,5%, т. пл. 56—57° (из петр. эф.). Аналогично получают $(н\text{-}C_3H_7)_3SnC_6H_5$, выход 55%, т. кип. 150°/15 *мм*. Ди-*н*-пропилдифенилолово (VII) синтезируют из $(C_6H_5H)_2SnJ_2$ и избытка $н\text{-}C_3H_7MgBr$. Непрореагировавший $(C_6H_5)_2SnJ_2$ удаляют встряхиванием с р-ром NaOH. После второй разгонки выделяют VII, т. кип. 160—161°/3 *мм*. Для получения *н*-пропилтрифенилолова (VIII) добавляют р-р $(C_6H_5)_3SnCl$ в C_6H_6 к большому избытку $н\text{-}C_3H_7MgBr$, отделяют органич. слой, р-ритель отгоняют, выход VIII 70%, т. пл. 74—75° (из сп.-этилацетата). О. П.

43224. Фосфорорганические соединения. II. Взаимодействие диметиламидодихлорфосфата с гексаметиламидофосфатом: образование аддукта и радикальный обмен. Пьянка, Оуен (Organophosphorus compounds. III. Interaction of dimethylphosphoramidic dichloride with hexamethylphosphoramide: adduct formation and radical exchange. Pianka M., Owen B. D.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 10, 525—535 (англ.)

При нагревании эквимолярных кол-в (ЭК) $POCl_2N(CH_3)_2$ (I) и $PO[N(CH_3)_2]_3$ (II) при 120—200° наблюдается радикальный обмен ($N(CH_3)_2$ на Cl) с образованием $POCl[N(CH_3)_2]_2$ (III) (р-ция первого порядка при 120°, *к* $5,6 \cdot 10^{-5}$ $сек^{-1}$). Приведены кривые образования III и уменьшения I для ЭК I и II, 3 часа, 100—200°. При нагревании III (содержащего II 90% и I 4%) (150—155°, 3 часа) образуется смесь 82% III и 8% I. Смесь ЭК I, II и III (150—155°, 6 час.) дает смесь 82% III и 8% I. При кипячении ЭК I и II в толуоле (8 час.) и ксилоле (3,5 и 7 час.) выход III соответственно 0,4, 3,7 и 4,9%. При смешении ЭК I и II наблюдается разогревание, при стоянии при ~20° — увеличение вязкости и образование солеобразного продукта. По данным определения мол. веса эбулиоскопически в $CHCl_3$ аддукта I и II через 49 и 97 час. 317 и 337. Смесь ЭК I и II (~20°, 2 месяца) образует аддукт (IV), которому на основании сходства растворимости с $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ в 22 различных р-рителях приписывается характер соли:

$$\{(CH_3)_2NP(O)Cl \leftarrow : N(CH_3)_2\,P(O)\,[N\,(CH_3)_2]_2\}^+Cl^-$$

IV нейтрален по фенолфталеину и содержит половину хлора в виде Cl^-. Смесь ЭК I и II в толуоле при ~20°, 3 месяца, образует очень мало кристаллов. Взаимодействия III и II не наблюдается. IV слипается при 50°, плавится при 101,5°, при 140—150° превращается в III (выход III через 9 час. 77%), устойчив при 80° к очень слабой щелочи и разлагается при кипячении с 1 н. NaOH 2 часа. При нагревании 29,5 *г* IV (9 час., 140—150°) и последующем действии 12,3 *г* KOH в 53 *мл* толуола (140—150, >4 часа) (осадок отделяют, а фильтрат перегоняют) образуется 3,1 *мл* воды и выделяют фракции, содержащие шрадан (V), выход 60%. При нагревании ЭК I и II (150°, 6 час.) выделяют фракцию, т. кип. 104—110°/12 *мм*, содержащую 80% III и 10,6% I. Эта фракция при кипячении 4 часа с KOH в толуоле дает воду и V, выход 76,8%, т. кип. 130—134°/0,8 *мм*. Смесь ЭК I и II при обработке KOH не дает V. Описаны аналитич. методы определения общего $(CH_3)_2NH$, Cl' и свободного амида, анализа смеси I и III. I получен по Михаэлису (Liebigs Ann. Chem., 1903, 326, 179) и содержит 94% I, 3% II и 3% III. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 55183. В. Г.

43225. Реакция триэтилфосфита с диалкилдисульфидами. Джейкобсон, Харви, Дженсен (The reaction of triethyl phosphite with a dialkyl disulfide. Jacobson Herbert I., Harvey Ronald G., Jensen Elwood V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 22, 6064—6065 (англ.)

Показано, что $(C_2H_5O)_3P$ (I) с $(C_2H_5S)_2$ (II) претерпевает перегруппировку Арбузова и образует $C_2H_5SP(O)(OC_2H_5)_2$ (III). 0,10 моля II и 0,25 моля I подвергают перегонке на колонке, так чтобы отгонялся $(C_2H_5)_2S$ (т. кип. 90—92°). Выход III 77%, т. кип. 110°/11 *мм*, n_D^{25} 1,4552. В ИК-спектре обнаружены поглощения при 1018, 1164, 1254 $см^{-1}$. При нагревании эквимолярных кол-в I и II наблюдается осмоление. В. Г.

43226. Высшие алифатические алкилгептаметилпирофосфорамиды. Матт, Харвуд (Higher aliphatic alkylheptamethylpyrophosphoramides. Matt Joseph, Harwood H. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 6068 (англ.)

Получены аналоги октаметила (шрадана) (**I**) (RCH_3N)-$(CH_3)_2NR(O)OP(O)[N(CH_3)_2]_2$ (**II**). Системная токсичность (СТ) **II** меньше СТ **I**. $(RCH_3)NPOCl_2$ (**III**) получают из 0,2 моля $(RCH_3)NH \cdot HCl$ и 0,6 моля $POCl_3$ (кипячение 36 час.). Выход и т. кип. для **III** при $R = C_8H_{17}$ 95%, 118—120°/1—1,5 *мм* и при $R = C_{12}H_{25}$ 67—80%, 145—150°/0,25 *мм*. Из 0,18 моля **III** ($R = C_8H_{17}$) и 0,37 моля $(CH_3)_2NH$ (**IV**) в C_6H_6 при 15° получают $(RCH_3)N(CH_3)_2NPOCl$ (**V**), выход 72%, т. кип. 119°/0,08 *мм*. Аналогично получают **V** ($R = C_{12}H_{25}$), выход 69—81%, т. кип. 148—150°/0,07 *мм*. $[(CH_3)_2N]_2P(O)(OC_2H_5)$ (**VI**) получают из 0,71 моля $C_2H_5OPOCl_2$ и 2,85 моля **IV** в C_6H_6 при 0°, выход 86%, т. кип. 98—99°/15 *мм*, n_D^{25} 1,4355. **II** ($R = C_8H_{17}$) получают при кипячении смеси 0,13 моля **V** и 0,23 моля **VI** 44 часа в 100 *мл* ксилола, выход 61%, т. кип. 120—180°/0,005—0,75 *мм*. n_D^{24} 1,4605. Аналогично получают **II** ($R = C_{12}H_{25}$), выход 38—58%, т. кип. 150—165°/0,05 *мм*. **II** растворимы в воде. В. Г.

43227. Дизамещенные окиси фосфинов и дизамещенные фосфиновые кислоты. II. Ряд ди-*н*-алкильных производных. Вильямс, Гамильтон (Disubstituted phosphine oxides and disubstituted phosphinic acids. II. The di-*n*-alkyl series. Williams Robert H., Hamilton Lybe A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3411—3412 (англ.)

Продолжено получение $R_2P(O)H$ (**I**) и $R_2P(O)OH$ (**II**), где R означает углеводородный радикал нормального строения (см. предыдущее сообщение J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5418). Синтезировано 8 новых **I** действием на $(C_4H_9O)_2P(O)H$ (**III**) соответствующего реактива Гриньяра, малые выходы последнего ограничивают степень превращения **III** в **I** (перечислены **I**, исходный галоидный алкил (RX), выход в %, т. пл в °C): $(C_5H_{11})_2P(O)H$ (**Ia**), RBr, 12, 65—66; $(C_7H_{15})_2P(O)H$ (**Iб**), RBr, 33,7, 80,6—81,6; $(C_9H_{19})_2P(O)H$ (**Iв**), RBr, 50, 88—89; $(C_{10}H_{21})_2$-$P(O)H$ (**Iг**), RBr, 66,5, 91,5—92,5; $(C_{11}H_{23})P(O)H$ (**Iд**), RJ, 62, 96—97; $(C_{12}H_{25})_2P(O)H$ (**Ia**), RBr, 35, 97,2—97,8; $(C_{14}H_{29})_2$-$P(O)H$ (**Iж**), RCl, 51, 102—103, $(C_{16}H_{33})_2P(O)H$ (**Iз**), RJ, 34,8, 106—107. **Ie — Iз** перекристаллизованы из C_6H_6 или смеси C_6H_6-*н*-C_6H_{14}, остальные **I** из C_6H_{14}. Молярные отношения реагентов RX : Mg : **III** при синтезе **Iг** и **Iд** были 3 : 3 : 0,5, при синтезе других **I** — 3 : 3 : 1. Метод получения **Ia — Iг** похож на описанный ранее мотод получения окиси дигексилфосфина, а **Iд — Iз** — на метод получения окиси диоктадецилфосфина. Все **I** являются нейтр., умеренно устойчивыми твердыми в-вами. **Ia, Iб, Iв** менее устойчивы. Низшие члены ряда **I** быстро окисляются 30%-ной H_2O_2, окисляющее действие падает с ростом R. CCl_2 и PCl_5 дают $R_2P(O)Cl$. Нагреванием **I** с 1 — 2 молями PCl_5 в бензольном р-ре с последующим гидролизом получены **II**, как это было описано для диоктадецилфосфиновой к-ты (перечислены **II**, т. пл. в °C): $(C_5H_{11})_2P(O)OH$ (**IIa**), 68—69; $(C_7H_{15})_2P(O)OH$ (**IIб**), 77—78; $(C_9H_{19})_2P(O)OH$ (**IIв**), 84—85; $(C_{10}H_{21})_2P(O)OH$ (**IIг**), 87,7—88,3; $(C_{11}H_{23})_2P(O)OH$ (**IIд**), 89—90; $(C_{12}H_{25})_2P(O)OH$ (**IIe**), 93,8—94,8; $(C_{14}H_{29})_2P(O)OH$ (**IIж**), 97—98; $(C_{16}H_{33})_2P(O)OH$ (**IIз**), 102,5—103,5. **IIe — IIз** перекристаллизованы из C_6H_6 или смеси C_6H_6-спирт, остальные **II** из C_6H_{14} или смеси его со спиртом или ацетоном. **II** были также получены присоединением *н*-олефина к H_3PO_2 в присутствии перекисей. Получены следующие **II** (перечисляются исходный олефин, молярные отношения реагентов олефин: H_3PO_2 (30%-ный водн. р-р): перекись, т-ра р-ции °C, продолжительность р-ции в час., выход в %): гексен-1, 2 : 1 : 0,15 (перекись бензоила (**IV**), р-р в диоксане), 67—85, 18, 9; октен-1, 2 : 1 : 0,08 (**IV**), 80—85, 24, 32; децен-1, 2 : 1 : 0,11 (перекись *трет*-бутила (**V**) без р-рителя), 125—175; 11, 19; додецен-1; 1 : 1 : 0,08 (**IV**), 84, 22, 22; тетрадецен-1, 2 : 1 : 0,22 (**V**), 135, 17, 16,6; гексадецен-1, 2 : 1 : 0,17 (**V**), 135, 20, 24,7; октадецен-1, 3 : 1 : 0,19 (**V**), 135, 19, 40. В продуктах р-ции преобладают моноалкилфосфиновые к-ты, от которых менее растворимые **II** отделяют перекристаллизацией из C_6H_{14}. В ряду **II** впервые для фосфорорганич. соединений замечена закономерность в изменении точек плавления, характерная для ряда жирных к-т нормального строения. Все **II** — устойчивые, кристаллич. в-ва, конечные точки титрования pH 10,5. Л. В.

43228. Каталитическое влияние на взаимодействие двузамещенных фенолов с треххлористым фосфором. Аншюц, Марквардт (Die katalytische Beeinflussung der Umsetzung von zweiwertigen Phenolen mit Phosphortrichlorid. Anschütz L., Marquardt W.), Naturwissenschawften, 1955, **42**, № 24, 644 (нем.)

3,4-диокситолуол (**I**) с полуторным кол-вом PCl_3 в эфире при кипячении в отсутствие влаги дает продукты (**IIa**) и (**III**) (а или б), выходы 25 и 68%. В присутствии воды выход **IIa** до 95%. 2,2-диоксибифенил с PCl_3 дает смесь аналогичных продуктов, выход которых зависит от природы р-рителя и т-ры, причем вода мало влияет на выход продукта, аналогичного **II**. Влияние воды на выход **IIa** в р-ции **I** объясняется влиянием H^+-ионов. Выходы (**IIб**) (в %) в р-ции пирокатехина с PCl_3 в C_6H_6 в присутствии 0,05 моля к-т: H_2SO_4, 83; CH_3COOH, 78; H_3BO_3, 63; H_3PO_4, 54; пикриновой к-ты, 50; *м*-$(NO_2)_2C_6H_4$, 44; *o*-$NO_2C_6H_4CH_3$, 26; малонового эфира, 12; ацетоуксусного эфира, 11. В. Г.

II а R=CH₃, б R=H   III а R=CH₃, R'=H; б R=H, R'=CH₃

43229. Присоединение серы к диалкилфосфитам. Кабачник М. И., Голубева Е. И., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 6, 1258—1261

Изучено присоединение S к диалкилфосфитам $(RO)_2P(O)H$ (**I**). **I** ($R = C_2H_5$) без р-рителя и в р-рителях (сп., толуоле, C_6H_6, эф.) (100—105°, 8—9 час.) дает с S небольшие кол-ва продукта присоединения (выход от 7 до 13,5%). **I** в диоксане (**II**) в тех же условиях присоединяет серу и дает $(RO)_2POSH$ (**III**) (перечисляются R, выход в %): CH_3, 34; C_2H_5; 68—73; C_3H_7, 57; *изо*-C_3H_7, 80—92; C_4H_9, 64—73; *изо*-C_4H_9, 71. Для **I** перечисляются R, т. кип. в °C / *мм*, n_D^{2}, d_4^{20}: CH_3, 85/2, 1,4625, 1,2565; *изо*-C_4H_9, 122/1,5, 1,4648, 1,0625. Для идентификации **III** получены соли с анилином (перечисляются R, выходы солей в % в расчете на **I** и т. пл. в °C), CH_3, 17, 110—111; C_2H_5, 61, 85—85,5; C_3H_7, 40, 68; C_4H_9, 57—58, 45; *изо*-C_3H_7, 83, 106; *изо*-C_4H_9, 51, 104—105. Присоединение S к **I** в среде **II** объясняется влиянием **II** на таутомерное равновесие **I** $\rightleftarrows$ $(RO)_2POH$ (**Ia**) или ускорение р-ции присоединения S к форме **Ia**. В. Г.

43230. Реакции двух диарилдиселенидов с $HgCl_2$. Гулд, Амендола (The reactions of two diaryl diselenides with mercury (II) chloride. Gould Edwin S., Amendola Albert), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 8, 2103—2104 (англ.)

Реакция $(C_6H_5)_2Se_2$ (**I**) или $(o\text{-}C_6H_5C_6H_4)_2Se_2$ (**II**) с $HgCl_2$ (**III**) в спирте, *изо*-C_3H_7OH (**IV**) или $(изо\text{-}C_4H_9)_2CHOH$ (**V**) дает не $Ar_2Se_2 \cdot 2HgCl_2$, как предполагалось ранее, а ArSeHgCl. Предложен механизм р-ции. Ar_2Se_2 при нагревании образует радикал, который восстанавливается р-рителем в ArSeH. Последний с **III** образует комплекс. Из спиртов возможно образуются кетоны и пинаконы. Наличие кетонов обнаруживается р-цией с 2,4-динитрофенилгидразином.

Р-ция зависит от т-ры, но не зависит от света. 1,5 *г* **I**, 2,6 *г* **III** в 50 *мл* **IV** нагреты 4 часа, выход $C_6H_5SeHgCl$ (**VI**) 226 *мг*, т. пл. 189° (из $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5NO_2$). Аналогично проведена р-ция с 1,9 *г* **II** и 2,1 *г* **III**, т. пл. *о*-$C_6H_5C_6H_4SeHgCl$ (**VII**) 183°. 1 *г* **II**, 1,5 *г* **III** в 50 *мл* **V** нагреты 4 часа, выход **VII** 80%. 0,5 *г* **I**, 2 *г* Zn, 1 *г* NaOH нагреты в 25 *мл* CH_3OH 2 часа, образуется C_6H_5SeH. Смесь отфильтрована, подкислена разб. H_2SO_4 и прибавлена к **III** в CH_3OH, выход **VI** 80%, т. пл. 188° (из $C_6H_5CH_3$). Аналогично получен **VII** из 1 *г* **II**, выход 90%. И. Б.

43231. Окисление сальварсана и новарсенола элементарным кислородом. Крафт М. Я., Катышкина В. В., Докл. АН СССР, 1954, **99**, № 1, 89—92

Разбавленные р-ры сальварсана (**I**) легко окисляются O_2 воздуха с образованием 3-амино-4-оксифениларсеноксида, идентифицированного по хлоргидрату 3-амино-4-оксифенилдихлорарсина. Скорость окисления увеличивается с уменьшением конц-ии и увеличением степени полимеризации **I**. Аналогично протекает окисление и новарсенола (**II**) (продукт взаимодействия сальварсана и ронгалита) в 2-OH-5(AsO)$C_6H_3NHCH_2O$-SO-Na (**III**), но этот процесс сопровождается медленным (24 часа) внутримолекулярным превращением **III** в 2-OH-5(=As)$C_6H_3NHCH_2OSO_2Na$ (**IV**). Приведенная схема подтверждена иодометрич. титрованием CH_2OSONa-групп в **II** и **III**, а также токсикологич. испытаниями образцов **II**, подвергшихся окислению O_2 воздуха (наличие токсич. свойств у образцов **II** тотчас после окисления (характерно для **III**) и отсутствие токсичности у образцов, выдержанных после окисления в течение 24 час. (характерно для **IV**) Р. С.

43232. Синтез новых сурьмяноорганических соединений типа $(C_6H_5)_2SbR$, где R — жирный радикал. Татаренко А. Н., Докл. АН УзССР, 1955, № 5, 35—39

Описан синтез новых Sb-органич. соединений типа $(C_6H_5)_2SbR$ взаимодействием RMgBr с $(C_6H_5)_2SbCl$ с выходом в среднем 65%; выделен побочный продукт реакции углеводород R — R. Получены соединения типа $(C_4H_5)_2SbR$ (перечисляются R, т. кип. °C/*мм*, n_D^x, d_4^x) *н*-C_3H_7, 180—182/12—13, $n_D^{19,5}$ 1,6428, $d_4^{19,5}$ 1,4160; *изо*-C_3H_7, 167—169/6—7, $n_D^{19,5}$ 1,6340, $d_4^{19,5}$ 1,3990; *трет*-C_4H_9, 176—178/6—7, $n_D^{18}D$ 1,6260, d_4^{18} 1,3750; *н*-C_5H_{11} 203—205/6—8, $n_D^{17,5}$ 1,6370, $d_4^{17,5}$ 1,3610; *н*-C_6H_{13}, 212—214/6—7, n_D^{26} 1,6221, d_4^{26} 1,3440; *н*-C_8H_{17}, 227—228/3—4, $n_D^{27,6}$ 1,5820, $d_4^{27,6}$ 1,224; *н*-C_9H_{19}, 236—238/5—7, n_D^{26} 1,5600, d_4^{26} 1,191. Определены парахоры, поверхностное натяжение, атомная рефракция Sb, равная 14,9—16,6. При стоянии $(C_6H_5)_2SbR$ идет перераспределение радикалов, выделена $(C_6H_5)_3Sb$. 1 *г* $(C_6H_5)_2SbR$ в 3—4 *мл* $CHCl_3$ дает с эквимолекулярным кол-вом Br_2 или J_2 в 3—4 *мл* $CHCl_3$ соединения типа $(C_6H_5)SbR$-X_2(X = Br, J). Получены соединения (перечисляются R,Hal, т. пл. °C): *н*-C_6H_{13},Br_2, 195; *н*-C_9H_{19},Br_2, 208; *н*-$C_9H_{19}J_2$, 227. Э. У.

43233. Стереохимия триарилстибинов. Синтез и разделение на оптические антиподы *п*-карбоксифенил-2-дифенилилфенилстибина. Кемпбелл (The stereochemistry of triarylstibines. Synthesis and optical resolution of p-carboxyphenyl-2-diphenylylphenylstibine. Campbell I. G. M.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3116—3121 (англ.)

Впервые синтезировано два триарилстибина с тремя различными арилами: 2-дифенилилфенил-*п*-толилстибин (**I**) и *п*-карбоксифенил-2-дифенилилфенилстибин (**II**). **II** в отличие от соединений N, P и As с тремя различными R вполне устойчив и разделен на оптич. антиподы. Приводится объяснение устойчивости **II**. Сравниваются спектры $(C_6H_5)_3Sb$, **I** и 9-*п*-толил-9-стибиафлуорена. **I** получен при добавлении 2-дифенилил-*п*-толилстибинхлорида (0,02 моля) в 30 *мл* абс. C_6H_6 к C_6H_5MgBr (**III**) (из 0,4 моля C_6H_5Br в эф.). **I** выделен в виде сиропа, который закристаллизовывается только после внесения чистых кристаллов **I**, выход 5 *г*. Сиропообразный **I** (0,5 *г*) окислен Br_2 в CCl_4 в дибромид 2-дифенилилфенил-*п*-толилстибина (**IV**), который высажен добавлением петр. эфира. Выход **IV** 0,4 *г*, т. пл. 169—170° (из петр. эф.). При обработке **IV** $SnCl_2$ в спирте, содержащем HCl, образовался дихлорид 2-дифенилфенил-*п*-толилстибина (**V**), т. пл. 125—126°. **IV** и **V** восстановлены H_2S в горячем спирте, содержащем несколько капель NH_3, в **I**, т. пл. 81—83° (из сп. этилацетата). 2-дифенилил-*п*-карбэтоксифенилфенилстибин (**VI**) получен при добавлении **III** (из 6,3 *г* C_6H_5Br) к 2-дифенилил-*п*-карбэтоксифенилстибинхлориду (9,2 *г*) в 40 *мл* C_6H_6 при 0°. Дальнейшие операции аналогичны получению **I**. Дибромид 2-дифенилилфенил-*п*-карбэтоксифенилстибина, т. пл. 148—150°, дихлорид 2-дифенилилфенил-*п*-карбэтоксифенилстибина, т. пл. 109—110°, **VI**, т. пл. 105—107° (из CH_3OH). При внесении кристаллов **VI** в основную часть продукта р-ции и растирания с CH_3OH и эфиром выделено 7,3 *г* неочищ. **VI**. Две перекристаллизации из смеси CH_3OH-эфир дали 5,5 *г* чистого **VI**. **VI** гидролизован кипячением (30 мин.) с 4%-ным спирт. р-ром KOH (100 *мл*). При вливании щел. р-ра в воду и подкислении разб. HCl выделен **II**, выход 3,5 *г*, т. пл. 199—200° (из абс. сп.). **II** разделен на оптич. антиподы двумя методами. При добавлении 1 *г* (+)-1-фенилэтиламина (**VII**) к суспензии **II** (2,8 *г*) в теплом ацетоне (20 *мл*) образовался р-р, из которого после 12 час. стояния выделена первая фракция (ПФ) соли, выход 2,7 *г*, $[\alpha]_D$ + 2,1°. По испарении маточного р-ра получена вторая фракция (ВФ), вес 0,7 *г*, $[\alpha]_D$ + 16,6°. ПФ после двух перекристаллизаций из ацетона и из спирта дала чистую соль (—) к-ты (+) основания (**VIII**), выход 0,35 *г*, т. пл. 174—176°, $[\alpha]_D$ — 28,6°. ВФ дважды перекристаллизована из спирта, выделена соль (+) к-ты (+) основания (**IX**), т. пл. 168—170°, $[\alpha]_D$ + 46,6°. Угол вращения измерялся в $CHCl_3$ (l2; *c* 0,25). **VIII** выделена также при стоянии (24 часа) р-ра **II** (2,3 *г*) и **VII** (1,2 *г*) в ацетоне (16 *мл*), а **IX** из маточного р-ра через 48 час. **VIII** очищена экстракцией горячим ацетоном (10 *мл*) и перекристаллизацией из спирта, $[\alpha]_D$ — 28,8°. Для очистки **IX** перекристаллизована из ацетонового экстракта **VIII** и дважды из спирта, выход 0,3 *г* $[\alpha]D$ + 46,9°. При разложении (—10°) р-ра **VIII** (0,5 *г*) в спирте (20 *мл*) 0,1 н. H_2SO_4 и последующей обработке водой (20 *мл*) получен (—)-**II**, т. пл. 76—79°, $[\alpha]^{20}D$—46,9° (*c* 0,245; в пиридине). Аналогичным образом из **IX** выделен (+)-**II**, т. пл. 76—80°, $[\alpha]^{20}D$ +47,2° (*c* 0,223; в пиридине). (—)-**II** хорошо растворим в обычных органич. р-рителях, оптически устойчив даже при кипячении в толуоле (1 час) и *п*-ксилоле (2 часа), при кипячении в декалине окисляется в *п*-карбоксифенил-2-дифенилилфенилстибиноксид, т. пл. 290—294°. Стрихнин, бруцин и эфедрин оказались непригодными для разделения **II** ввиду значительной растворимости их солей. При попытке получения *п*-карбэтоксифенил-4-дифенилилстибинхлорида разложением $ArN_2Cl \cdot SbCl_3$, полученной из 8,5 *г* 4-аминодифенила, в спирте (50 *мл*), содержащем 17 *г* *п*-карбэтоксифенилдихлорстибина, порошком Cu (0,2 *г*) при 50° с последующим восстановлением $SnCl_2$ получен ди-(4-дифенилил)-стибинхлорид, выход 3 *г*, т. пл. 200° (из бзл.). О. П.

43234. Перфторалкилнитрозосоединения. Банус (Perfluoroalkyl nitroso compounds. Banus Ioan), Nature, 1953, **171**, № 4343, 173—174 (англ.)

Облучение смеси C_3F_7J и NO в кварцевой трубке (200 *мм*) УФ-светом в присутствии 5 *мл* Hg приводит к образованию C_3F_7NO (I), выход 80%, т. кип. —14,5°, т. пл. —151,5°, lg *P*(*мм*) 9,035—1,539/*T*. Скрытая теплота испарения 7,270 *кал*. I обладает диамагнитными свойствами. Р. С.

43235. Фторирование нитрозилтетрафторборатом. Ваннагат, Хольштейн (Zur Fluorierung mit Nitrosyltetrafluoro-borat. Wannagat Ulrich, Hohlstein Gerhard), Chem. Ber., 1955, 88, № 12, 1839—1846 (нем.)

$NOBF_4$ (I) реагирует с анилином (II) или с 2,4-дибром-1-нафтиламином (III) в среде CCl_4 или жидкого SO_2 с образованием соответственно $C_6H_5N_2BF_4$ (IV) и 2,4-Br_2 $C_{10}H_5N_2BF_4$ (V). IV и V по р-ции Шиманна превращают в C_6H_5F и 1-фтор-2,4-дибромнафталин (VI). При р-ции I с *п*-аминофенолом (VII) образуется *п*-$HOC_6H_4N_2BF_4$ (VIII) (выделить в чистом виде не удалось), наряду с азокрасителем — продуктом сочетания VIII и VII. При термич. разложении VIII не получают *п*-фторфенола (осмоление, выделение N_2 и BF_3). 2,6-дибром-4-аминофенол (IX) с I образует 3,5 Br_2-4(HO)-$C_6H_2N_2BF_4$ (X). При термич. разложении X происходит отщепление HF и главным продуктом р-ции является полимер (XI) с малым содержанием F; 2,6-дибром-4-фторфенол (XII) получают с ничтожным выходом. Р-ция I с алифатич. аминами не приводит к фторалканам. Высказано предположение, что образование солей диазония при р-ции I с ароматич. аминами связано с действием катионов NO^+ на NH_2-группу, тогда как у алифатич. аминов NH_2-группа реагирует только с гомеополярной NO-группой (ON—OH, ON—NO_2). I получают по описанному методу (Вознесенский и Курский, Ж. общ. химии, 1938, 8, 524). К суспензии 3,5 *г* I в CCl_4 добавляют при 0° р-р 2,8 *г* II в 20 *мл* CCl_4. Осадок очищают осаждением эфиром из ацетонового р-ра. Выход IV 90%, т. пл. 100—110°. Сочетается с α-нафтиламином. На 1,52 *г* III конденсируют в трубке SO_2, вводят 0,594 *г* I в тонкостенной ампуле. Трубку запаивают, ампулу разбивают и оставляют на 10 час. Отгоняют SO_2 и очищают осаждением эфиром из р-ра в CH_3OH. Выход V 48%, т. разл. 204°. К суспензии 4,91 ммоля VII в жидком SO_2 добавляют 5,8 ммоля I. Полученный VIII очистить не удалось. При соотношении I : VII = 1 : 1 получают также синий азокраситель. При нагревании VIII при 100° в вакууме получают BF_3 и N_2 (83%) и смолистый остаток с ничтожным содержанием фенольных в-в. Из 2,45 *г* IX в 25 *мл* жидкого SO_2 и 1,06 *г* I получают с колич. выходом X, который по рентгеноструктурным данным идентичен с в-вом, полученным при нагревании до 110—120° внутренней соли 3,5-дибром-4-оксифенилдиазония (XIII) с 20-кратным кол-вом 80%-ной HBF_4. В органич. р-рителях X превращается в XIII. При нагревании при 135° в вакууме 1,69 ммоля V в течение 20 час. выделяются 1,61 ммоля N_2 и 1,07 ммоля BF_3. Выход VI 62% (после сублимации и перегонки с паром). В вакууме при 180° из 3,24 ммоля X выделяется 3,14 ммоля N_2, 2,52 ммоля BF_3 и ~20% Br_2; получают 50—70 *мг* XII и с выходом 60% IX. Р-ция I с 20—30-кратным кол-вом CH_3NH_2 проходит при охлаждении жидким воздухом, с выделением газообразных продуктов. Из 8 ммолей I получают 5 ммолей N_2, 2 ммоля эквимолярной смеси N_2O и CH_3F. Через несколько дней получают кристаллы, из которых при растворении в CH_3OH и осаждении $CHCl_3$ выделяют $(CH_3NH_3)BF_4$, т. пл. 182°. При р-ции I с CH_3NH_2 в жидком SO_2 при 100° в течение 24 час. выделяется N_2 и N_2O. В остатке содержится сера. При р-ции I с этилуретаном в жидком SO_2 выделяется N_2, NO и N_2O, в среде CCl_4 получают N_2, N_2O и SiF_4. С. И.

43236. Синтез некоторых фторпроизводных феназина, азобензола и дифениламина. Чернецкий В. П., Ягупольский Л. М., Серебряный С. Б., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 11, 2161—2170

Приводится синтез ряда фторпроизводных феназинов, их N-окисей и некоторых других в-в. При щел. конденсации (9 час.) $C_6H_5NO_2$ (I) с *п*-$FC_6H_4NH_2$ (II) в кипящем толуоле вместо 9-окиси 2-фторфеназина получилась 9-окись 2-оксифеназина (III). При конденсации (30 и 15 мин.) в кипящем C_6H_6 выделили небольшое кол-во 2-фторфеназина (IV). С малым выходом IV получили из 2-аминофеназина (V) через боруфторид диазония. Восстановительной циклизацией 2-нитро-4'-фтордифениламина(VI) выход IV составил 41%. При щел. конденсации *о*-$NO_2C_6H_4F$ с анилином вместо 1-фторфеназина (VII) получили *о*-нитрофенол и небольшое кол-во *о*-нитродифениламина. При конденсации (1 час) *м*-$FC_6H_4NH_2$ с I в кипящем C_6H_6 получили VII, выход 6,6%, и IV, выход 1,7%. При кипячении (1 час) р-ра *м*-$NO_2C_6H_4F$ в C_6H_6 с анилином выделили 10-окись 1-фторфеназина (VIII), выход 2,8%, которую восстанавливали в VII. При конденсации (2 часа) *о*-нитроанизола со II, в кипящем C_6H_6 получили смесь 1-метокси-7-фторфеназина (IX) и 1,7-диметоксифеназина (X). При конденсации (4—6 час.) в кипящем толуоле выход IX снижался, а X увеличивался. При этом также образовались 2-оксифеназин (XI) и 1-метокси-7-оксифеназин. При щел. конденсации *м*-$NO_2C_6H_4CF_3$ (XII) с анилином выделили 9-окись 2-трифторметилфеназина (XIII), а из *м*-$NH_2C_6H_4CF_3$ (XIV) и I получили 10-окись 2-трифторметилфеназина (XV). 1-трифторметилфеназин (XVI) и его N-окись в продуктах не обнаружены. При восстановлении XIII и XV образовался 2-трифторметилфеназин (XVII). При восстановительной циклизации 2-нитро-3'-трифторметилдифениламина (XVIII) выделили XVII. Получить XVI удалось из 3-трифторметил-*о*-фенилендиамина (XIX) и *о*-хинона (XX). Щел. конденсацию проводили по описанному методу (РЖХим, 1954, 28719, 41205). Остаток после отгонки с паром растворяли в C_6H_6. Фторфеназины извлекали из этого р-ра 20%-ным р-ром HCl, осаждали водн. NH_3 и хроматографировали на Al_2O_3 из C_6H_6 р-ра. 24,6 *г* I, 11,1 *г* II и 35 *г* KOH в 150 *мл* C_6H_6 кипятили 1 час, выделили: VII, выход 6,6%, т. пл. 208—209° (из сп.), IV, выход 1,7%, т. пл. 181—182° (из водн. сп.). Из I и *м*-$FC_6H_4NH_2$ получены 3-фторазобензол, выход 7,7%, т. пл. 47—48° (из CH_3OH), и 3-фторазоксибензол, выход 3,2%, т. пл. 33—34° (из CH_3OH). 14,1 *г* *м*-$NO_2C_6H_4F$, 9,3 *г* анилина и 23 *г* KOH в 150 *мл* C_6H_6 кипятили 1 час. Получили VIII, выход 2,8%, т. пл. 203—204° (из бзл.); 2-нитро-3-фтордифениламин, выход 23,2%, т. пл. 74—75° (из CH_3OH), и 4-нитро-3'-фтордифениламин, выход 5,4%, т. пл. 128—129° (из бзл.). 24,6 *г* I, 11,1 *г* II и 36 *г* KOH в 150 *мл* C_6H_6 кипятили 15 мин., выделили IV, выход 0,78%; VI, выход 5,2%, т. пл. 82—83° (из сп.); 4-нитро-4'-фтордифениламин, выход 2,1%, т. пл. 191—192°, и небольшое кол-во 4-фторазобензола, т. пл. 81—82° (из CH_3OH). При кипячении реакционной смеси 30 мин. образовались следы IV. В кипящем толуоле с 5-кратным избытком I выход III 35—40%, т. разл. 254—256° (из лед. CH_3COOH). При восстановлении III $NaHSO_3$ в щел. р-ре получили XI; ацетильное производное, т. пл. 155—156°. 0,8 *г* V обрабатывали р-ром HBF_4 (из 10 *г* 40%-ной HF и 3, 1 *г* H_3BO_3), диазотировали р-ром 0,4 *г* $NaNO_2$ в 2 *мл* воды и выдерживали 1 час при охлаждении смесью льда с солью. Получили 1,1 *г* соли диазония, которая подвергалась термич. разложению. IV извлекали горячей 20%-ной HCl, выход 0,1—0,01 *г*. 1,4 *г* VI и 0,8 *г* активированного C нагревали (5 мин. 250—300°). Бензольный экстракт хроматографировали на Al_2O_3. Из нижней зоны выделили IV, выход 41%, а из верхней 0,25 *г* VI. Эфирный

р-р XX (из 2,0 *г* пирокатехина (XXI) в 150 *мл* эф.) добавляли к р-ру 2 *г* **XIX** в 50 *мл* эфира в присутствии 9 *г* безводн. Na_2SO_4. Через 2 суток фильтрат хроматографировали на Al_2O_3. Вымыванием лигроином получили **XVI**, выход 4,5%, т. пл. 125—126° (из сп.). При конденсации **XX**, полученного из 0,75 *г* **XXI**, с 2 *г* 4-трифторметил-*о*-фенилендиамина выделили **XVII**, выход 10,7%, т. пл. 177—178° (из сп.). 0,35 *г* **XVIII** и 0,7 *г* C нагревали (10 мин.) при 250—280°. Бензольный экстракт хроматографировали на Al_2O_3. Из нижней зоны извлекали **XVII**, выход 47%, а из верхней 0,13 *г* **XVIII**. 15,3 *г* *о*-нитроанизола, 11,1 *г* **II** и 20 *г* KOH в 150 *мл* C_6H_6 кипятили 2 часа. После хроматографирования получили **IX**, выход 2%, т. пл. 150° (из лигр.), 0,03 *г* **X**, т. пл. 147—150°, 3-метокси-4-нитро-4'-фтордифениламин, выход 1,4%, т. пл. 141—142° (из сп.), **VI**, выход 5,3%, т. пл. 81—82° (из лигр.), 0,8 *г* 2,2'-диметоксиазоксибензола, т. пл. 87—88° (из CH_3OH), и 2-метокси-4'-фторазобензол, выход 7,5%, т. пл. 68—70° (из CH_3OH). 9,6 *г* **XII**, 4,65 *г* анилина и 10 *г* KOH в 100 *мл* C_6H_6 кипятили 20 час., выход **XIII** 1,1%, т.пл. 153° (из сп.), т. разл. 212—214° (из сп.). 6,15 *г* **I**, 8,05 *г* **XIV** и 10 *г* KOH в 75 *мл* C_6H_6 кипятили 10 час., выход **XV** 1,4%, т. пл. 165—166° (из сп.), т. разл. 226° (из сп.). При восстановлении **XIII** и **XV** образовался **XVII**. При кипячении 26 *г* **I**, 17,5 *г* **XIV** и 35 *г* KOH в 150 *мл* толуола получили 0,11 *г* **XVII**, 0,08 *г* феназина, т. пл. 173°, 0,07 *г* N-окиси феназина, т. разл. 222°, **XVIII**, выход 3%, т. пл. 66—67° (из лигр.), 4-нитро-3'-трифторметилдифениламин, выход 3%, т. пл. 145° (из бзл.-лигр.), 3-трифторметилазобензол, выход 5,3%, т. пл. 37° (из CH_3OH), и азоксибензол, выход 2,3%, т. пл. 37—38° (из CH_3OH). М. Э.

43237. Синтез 1, 1, 2, 2,-тетрадейтероаценафтена и 9,9-дидейтерофлуорена. Бу Хой, Эккерт, Жаккиньон (Synthése du 1, 1, 2, 2-tétradeutérioacénaphtène et du 9,9-dideutériofluorène. Buu-Hoi Ng. Ph., Eckert B., Jacquignon P.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 3, 206—208 (франц.)

1,1,2,2-тетрадейтероаценафтен (I) получен восстановлением аценафтенхинона (II) Zn/Hg в водн. DCl с промежуточным образованием 1-окси-2,2-дидейтероаценафтена (III). Та же методика применена для восстановления флуорена (IV) в 9,9-дидейтерофлуорен (V). DCl получена по р-ции $D_2O + SOCl_2 \rightarrow 2DCl + SO_2$. 2 *г* **II**, 25 *мл* конц. водн. DCl, 5 *мл* толуола и 25 *г* Zn/Hg кипятят 4—5 дней, через каждые 12 час. добавляют по 2—3 *мл* водн. DCl, выход **I** 35—40%, т. пл. 95° (из петр. эф.). Для получения **III** смесь кипятят только 48 час., выход 40%, т. пл. 121°. Аналогично из **IV** (кипячение 48 час.) получен **V**, выход 40%, т. пл. 115°. З. З.

43238. Синтез азодинитрила изомасляной кислоты, меченного радиоактивным углеродом (C^{14}). Котон М. М., Киселева Т. М., Флоринский Ф. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 4, 622—623

Описывается синтез меченного C^{14} азодинитрила изомасляной к-ты (I), из $BaC^{14}O_3$, через $CH_3C^{14}OOH$, $(CH_3)_2C^{14}{=}O$ (II) и $[(CH_3)_2C^{14}(CN)NH]_2$ (III). Для получения **III** к 12,15 *г* $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ в 50 *мл* воды приливают р-р 12,15 *г* KCN в 15 *мл* воды и 10,85 *г* **II** и оставляют на 12 час., выход **III** 48,4%. К 15 *г* **III** в 50 *мл* спирта приливают при слабом нагревании 45 *мл* HCl (*d* 1,067), охлаждают и при перемешивании приливают 4 *г* Br_2 в 415 *мл* воды, выход **I** 44,6% (считая на **III**), т. пл. 100—103° (разл.; из эф. или сп.). В. М.

43239. Синтез левулиновой кислоты и 5-оксиметилфурфурола с углеродом C^{14}. Ясников А. А., Докл АН СССР, 1955, **105**, № 1, 106—107

Описаны микросинтезы левулиновой к-ты (I) и 5-оксиметилфурфурола (II) с углеродом C^{14}. Исходным продуктом были меченые сахара, полученные из листа турецкого табака путем фотосинтеза в атмосфере $C^{14}O_2$. I была приготовлена нагреванием полученного и очищ. р-ра меченых сахаров (5—8 *мл*) с добавкой 0,6 *г* нерадиоактивной сахарозы с 2 *мл* 25%-ной HCl на водяной бане в течение суток. **I** очищалась перегонкой в вакууме, выход 80—90 *мг*, n_D^{19} 1,4428. **II** получен нагреванием приблизительно такого же кол-ва сахаров с 0,03 *г* щавелевой к-ты при 130° 3 часа. После отделения от примесей посредством обработки $CaCO_3$ и $Pb(CH_3CO_2)_2$ **II** извлекался этилацетатом. После удаления р-рителя получено 90 *мг* незакристаллизованного **II**. А. Я.

43240. Синтез левулиновой кислоты-1 C^{14}. Матковский К. И., Ясников А. А., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 6, 721—722

Описано получение левулиновой -1C^{14}кислоты (I) по схеме: $CH_3COCH_2CH_2OH$ (II) $\xrightarrow{HCl}$ $CH_3COCH_2CH_2Cl$ (III) $\xrightarrow{NaC^{14}N}$ $CH_3COCH_2CH_2C^{14}N$ (IV) $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ **I**. Смесь 63 *г* **II** и 10 *мл* конц. HCl насыщают при 0° HCl, выход **III** 41 *г*, т. кип. 55°/16 *мм*. К р-ру 37,6 ммоля **III** в 3,5 *мл* CH_3OH добавляют по каплям р-р 24,5 ммоля $NaC^{14}N$ в 7 *мл* воды (30—40°, 25—35 мин.), разбавляют водой и извлекают эфиром **IV**, выход 78%, т. кип. 98—100°/9 *мм*. В результате кислого гидролиза 11,3 ммоля **IV** (водяная баня, 32 часа) получают 0,35 *г* **I**, n_D^{14} 1,4422. О. О.

43241. Новый метод синтеза меченной C^{14} *n*-аминобензойной кислоты и получение меченных C^{14} анестетиков анестезина, новокаина и кокаина. Маркова Ю. В., Зенкова Л. Н., Щукина М. Н., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 7, 1383—1387

Описано получение n-$ClC_6H_4C^{14}OOH$ (I), n-$H_2NC_6H_4C^{14}OOR$ (R = H (II), C_2H_5 (III), $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$ (IV)), а также хлоргидрата кокаина (V), меченого по CO бензоильной группе. Р-р n-ClC_6H_4Li (полученный из 2,3 *г* n-ClC_6H_4Br и 1,8 *г* $н$-C_4H_9Li) охлаждают до —70°, эвакуируют и при перемешивании пропускают $C^{14}O_2$ (из 1,97 *г* $BaC^{14}O_3$ и 10 *мл* H_2SO_4), выход **I** 75%, т. пл. 238°. 1,2 *г* **I**, 1,45 *г* Cu_2Cl_2, 5 *мл* 28%-ного NH_3 нагревают в стальном баллоне 4 часа при 138—140°, подкисляют, промывают эфиром, насыщают H_2S, отделяют CuS, упаривают до 16—18 *мл*, нейтрализуют NH_3 **II**, выход 61,8%, т. пл. 185° (из воды). Для получения **III** фильтрат после отделения CuS (см. выше) упаривают досуха, остаток кипятят 4 часа с 30 *мл* 4—5%-ного HCl в абс. спирте, упаривают, добавляют 40 *мл* воды, кипятят 5 мин. с углем и гидросульфитом и **III** выделяют 10%-ной Na_2CO_3, выход 63,2% (считая на **I**). К 1 *г* **III** в 2 *г* сухого диэтиламиноэтанола (VI) прибавляют 1 *мг* Na в 0,9 *мл* **VI**, отгоняют 1,2 *г* смеси спирта и **VI** при 76—80°/35 *мм*, нагревают 1 час при 80°/40—45 *мм* и отгоняют **VI** при 80—85°, выделяют 42,5% **IV**·HCl (считая на **III**). 0,65 *г* $C_6H_5C^{14}OCl$, 1 *г* метилового эфира экгонина, 2 *мл* безводн. C_6H_6 кипятят 6 час., выход **V** 1 *г*, т. пл. 192° (из 3 *мл* сп. и 5 *мл* эф.). В. М.

43242 Д. Синтезы органических препаратов. Сборник 3. Хорнинг (Organic syntheses. Collective volumes. Vol. 3. Rev. ed. of annual vols. 20—29; Ed. Horning E. C., New York, Wiley; London, Chapman and Hall, 1955, X, 890 p., ill., L6) (англ.)

43243 Д. К изучению аутоокисления углеводородов типа 1,3-диена. Зиберт (Zur Kenntnis der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen vom Charakter der 1.3-Diene. Diss. Siebert Max., Weinheim, Verl. Chemie, 1954, 20 S.) (нем.)

43244 Д. Исследование превращений двутретичных и вторично-третичных ацетиленовых γ-гликолей под влиянием серной кислоты. Принцева З. В.

Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1955

43245 Д. **О *бис*-алкиленацеталях глиоксаля. Хильгерт** (Über Glyoxal-*bis*-alkylenacetale. Hilgert Horst. Diss., F. f. allg. Ingenieurwiss., T. U., Berlin, Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1368 (нем.)

43246 Д. **Исследование простых эфиров с аллильным положением двойной связи и их α-окисей. Осипенко И. Ф.** Автореф. дисс. канд. хим. н., АН БССР, Минск, 1955

43247 Д. **Синтез и полимеризация метиловых эфиров альфа-галоидопроизводных акриловых кислот. Конажевский А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

43248 Д. **Некоторые реакции алифатических моно- и дисульфохлоридов и их производных. Мильденберг** (Einige Reaktionen aliphatischer Mono- und Disulfochloride und ihrer Derivate. Mildenberg Rolf. Diss., Math.-naturwiss F., Bonn., 1954, Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1372 (нем.)

43249 Д. **Синтез гидроароматических лактонов — производных углеводородов типа декалина. Херцберг** (Versuche zur Synthese hydroaromatischer Lactone vom Typ des Dekalins. Herzberg Horst. Diss. Phil. F., Kiel, 1954, Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 17, 1225 (нем.)

43250 Д. **О 2,5-эндокси-1,4-дитиане. Хаберль** (Über 2,5-Endoxy-1,4-dithiane. Haberl Roman. Phil. Diss. Wien, 1953), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 3, 12 (нем.)

43251 Д. **К изучению метиленмочевины: о действии оснований на оксибензилмочевину, оксибензиламин и диоксидибензиловый эфир. Раух** (Zur Kenntnis der Methylenharnstoffe und über die Einwirkung von Basen auf Oxybenzylkarbamide, Oxybenzylamine und Dioxydibenzyläther. Rauch Harald. Diss., Graz, 1954, Oesterr. Bibliogr., 1955, № 23, 17 (нем.)

43252 Д. **Синтез и полимеризация винильных производных рядов фурана и тиофена. Андреева Н. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т высокомолекул. соединений АН СССР, Л., 1955

43253 Д. **Получение из опиановой кислоты алкоксизамещенных кетонов и кислот изохинолинового ряда и некоторых их производных. Линевич Л. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Всес. н.-и. химико-фармацевт. ин-т, М., 1955

43254 Д. **Об амино- и нитрофениловом эфирах 4-оксиантипирина. Фрир** (Über Amino- und Nitro-phenyl-aether des 4-Oxy-antipyrins. Frier Rolf. Diss., Math., Naturwiss. F., Münster, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 13, 944 (нем.)

43255 Д. **Исследование особенностей строения и химических превращений карбазола и некоторых его производных. Омельченко С. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1955

43256 Д. **Синтез и изучение свойств производных алкилфосфинистых и диалкилфосфиновых кислот. Мухачева О. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Казанск. хим.-технол. ин-т, Казань, 1956

См. также раздел *Промышленный органический синтез* и **рефераты:** Общие методы 43116, 43122, 43127, 43174, 43560. Соединения алифатич. 42715, 42718, 43732, 44238, 44248, 44295, 44310, 43319, 44320, 44356, 44696, 44786, 45251, 45271; алициклич. 43048, 43067, 43068, 43805, 43850, 44222, 44279, 44293, 44296; ароматич. 43053, 43437, 43463, 43572, 43654, 43805, 44184, 44204, 44206, 44531, 44535—44537, 44539—44541, 44543—44545, 44547, 44550, 44554, 44631, 44675, 44678, 44679, 44681—44683, 44989; гетероциклич. 42830, 44184, 44537, 44548, 44551, 44552, 44630, 44684, 44685, 44687, 44688, 44689, 44690—44695, 45101, 45102; элементорганич. 43065, 43805, 43812, 43832, 43847, 43848, 44673, 44674; с мечеными атомами 42554

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

43257. О поглощении УФ-лучей в растворах редуктонов. I. Эйлер, Хассельквист, Хансхофф (Über die UV-Absorption in Lösungen von Reduktionen I. Euler Hans von, Hasselquist Hans, Hanshoff Gunnar), Z. Naturforsch., 1953, **8b**, № 11, 636—640 (нем.)

Обзор работ по УФ-спектрам щелочных р-ров глюкозы (I) и других в-в, способных образовать эндиолы, и сопоставление их с наблюдениями авторов. Наблюдавшаяся раньше (Gabrielski, Marchlewski, Biochem. Ztschr., 1932, **250**, 385) для щелочного р-ра I $\lambda_{макс}$ 3100Å свойственна также р-ру триозоредуктона равной конц-ии. В щелочном р-ре после вскрытия кольца полуацеталя I содержится в виде аниона, который способен восстанавливать реактив Тильманса (РТ) и, следовательно, является эндиолат-ионом. Отсутствие параллелизма между величиной ε и восстановительной способностью р-ра по отношению к РТ подтверждает, что указанная $\lambda_{макс}$ не обусловлена эндиольной группировкой. Л. У.

43258. Тетраацетаты D-глюкозы и D-галактозы. Томпсон, Вулфром, Инатом (Tetraacetates of D-glucose and D-galactose. Thompson A., Wolfrom M. L., Inatome M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3160—3161 (англ.)

Описан новый синтез 1,2,3,4-тетраацетил-β-D-глюкопиранозы (I) и тетраацетил-β-D-галактопиранозы (II). 40 *г* 2,3,4-триацетил-α-D-глюкопиранозилхлорида растворяют в 100 *мл* CH_3COOH, содержащих 35 *г* $(CH_3COO)_2Hg$, выдерживают смесь 1,5 часа (~ 20°), разбавляют 250 *мл* $CHCl_3$, промывают водой, насыщ. р-ром $NaHCO_3$, еще раз водой, сушат Na_2SO_4, упаривают в вакууме при 40° до сиропа, растворяют сироп в эфире и осаждают петр. эфиром I, выход 26,5 *г*, т. пл. 125—127° (испр.; из хлф.-эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{29} D + 10°$ (*c* 6; хлф.). 6 *г* 1,6-ангидро-2,3,4-триацетил-β-D-галактопиранозы растворяют в 100 *мл* $CHCl_3$, прибавляют 1 *мл* спирта и смесь 10 *мл* $TiCl_4$ и 10 *мл* $CHCl_3$, осадок растворяют нагреванием до 100° (45 мин.), охлаждают, промывают ледяной водой, упаривают в вакууме, растворяют сироп в 20 *мл* CH_3COOH, содержащих 2 *г* $(CH_3COO)_2Hg$, выдерживают 1 час, разбавляют 75 *мл* $CHCl_3$, промывают водой до нейтр. р-ции, сушат Na_2SO_4, упаривают в вакууме, сироп растворяют в эфире и осаждают петр. эфиром II, выход 1,0 *г*, т. пл. 140—140,5° (испр.; из хлф.-эф.); $[\alpha]^{30} D + 36°$ (*c* 1,9; сп.), + 37,4° (*c* 3,2; хлф.). Даны диффракции рентгеновских лучей порошком II. Так как II не претерпевает изменений при обработке пиридином и $(C_6H_5)_3CCl$, а также при растворении в 0,001 н. р-ре NaOH, авторы предполагают, что имеет место миграция одной из ацетильных групп к атому $C_{(6)}$. Л. Ф.

43259. Действие щелочи на D-фруктозу. Вулфром, Шумакер (The action of alkali on D-fructose. Wolfrom M. L., Schumacher J. N.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3318—3323 (англ.)

С целью изучения процесса дефекации и состава образующейся мелассы водн. р-р D-фруктозы (I) нагревают в присутствии аниона аконитовой к-ты. После деионизации и сбраживания из реакционной массы хроматографией на глине выделяют D-глюкуроновую к-ту (II) (DL + D)-сорбозу (III), а после восстанов-

ления со скелетным Ni получены аллит (IV) и дульцит (V). В результате последующей хроматографии на бумаге выделены (DL + D?)-аллоза (VI) и фенилозазон DL-рибогексозы (VII), указывающий на присутствие DL-псикозы (VIII). Происхождение II не ясно, образование остальных продуктов авторы объясняют расщеплением I на триозы и их последующей рекомбинацией. К р-ру 0,2 моля *транс*-аконитовой к-ты в 100 *мл* воды прибавляют KOH до pH 8,0, растворяют в нем 0,211 моля I, разбавляют до 317 *мл*, нагревают (100° 24 часа); (приведена таблица изменения pH и цвета со временем); доводят объем до 3000 *мл*, деионизируют пропусканием через колонки (67×7 *см*) с амберлитом IR-120 и дуолитом А-4, удаляют избыток I сбраживанием (28—30°, 120 час. с 22 *г* пекарских дрожжей), фильтруют через целит, упаривают р-р (45—50° при 28 *мм*) и сушат над P_2O_5, выход сиропа 8,62 *г*. Сироп растворяют в 100 *мл* абс. CH_3OH, делят на 3 части, разбавляют каждую часть до 100 *мл* абс. CH_3OH, пропускают через колонку (23×7,5 *см*) флорекс XXX-целит (5 : 1, 600 *г*), промывают 5 *л* смеси спирт-вода (95 : 5) и 100 *мл* абс. CH_3OH, проявляют 1500 *мл* смеси спирт-вода (90 : 10). Вынутый из колонки столбик адсорбента обертывают фольгой, оставляя по длине полоску обнаженной поверхности шириной 15 *мм*, сушат 20 час. и затем обрабатывают индикатором (1 ч. $KMnO_4$ в 100 ч. 2,5 н. NaOH). Образуются 3 зоны: верхняя 18—45 *мм* (зона 1), средняя 67—201 *мм* (зона 2) и нижняя 210—230 *мм* (зона 3). 1 и 3 зоны извлекают по 1500 *мл*, а зону 2—3000 *мл* смеси спирт-вода (70 : 30). После удаления р-рителя получают сироп (из 3 соединенных хроматограмм): 0,290 *г* из верхушки колонны, 0,838 *г* из 1 зоны, 4,09 *г* из 2 зоны, 0,630 *г* из 3 зоны, 2,12 *г* из прошедшего через колонку р-ра. Из последнего при стоянии выпадают кристаллы, которые идентифицируют как III: при восстановлении над скелетным Nr (19 *ат*, 80°, 3 часа) получают DL-идит, DL-глюцит (сорбит), D-идит и L-глюцит (D-сорбит). Материал 1 зоны (0,838 *г*) растворяют в 5 *мл* воды, обрабатывают углем, фильтруют через асбест, удаляют в вакууме р-ритель, выпавшие кристаллы идентифицируют как моногидрат Na-соли II. В-во 2 зоны содержит кетозы (проба Селиванова), кажущееся содержание альдоз 30,4% (проба Cajori, J. Biol. Chem., 1922, **54**, 617), при восстановлении дает смесь IV и V. 6%-ный р-р в-ва 2 зоны хроматографируют на бумаге, проявляют смесью бутанол-1-спирт-вода (4 : 1,1 : 1,9); индикатор хлоргидрат *n*-анизидина показывает 5 зон: a, b, c, d, e. Сравнительной хроматографией установлено, что зона b содержит VI, зона d—VIII, зоны c и e содержат II. Действием хлоргидрата фенилгидразина и CH_3COONa из в-ва зоны d получают VII, т пл. 177—181° (из абс. сп.). Идентичность VI установлена по т. пл. 180° и рентгеновскому спектру.
Л. Ф.

43260. **Изомеризация D-глюкозы в D- и L-сорбозу сильно основными смолами. Блэр, Соуден** (The isomerization of D-glucose to D-and L-sorbose by a strong base resin. Blair Mary Grace, Sowden John C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3323—3325 (англ.)

Исследовано действие сильно основной смолы амберлит XE-98 на D-глюкозу (I), вызывающее изомеризацию I в D- и L-сорбозу. На 20%-ный р-р I действует амберлитом XE-98 (40%, от веса сахара, 40—60°, 48 час.). После сбраживания, деионизации, хроматографии на колонке уголь-целит (1 : 1) с водой в качестве проявителя, выделяют из полученного сиропа кристаллич. в-во, не окисляющееся бромом и дающее положительную р-цию на кетозу. После перекристаллизации (из CH_3OH, спирта, воды и из смесей) $[\alpha]^{25}D$ от 9 до 35° для различных порций кристаллов, а т. пл. 150—160°. Кристаллы с $[\alpha]^{25}D + 12°$ превращают в фенилозазон, выход 97%, т. пл. 164—165°, а затем в фенилозотриозол (DL + D)-ксилогексозы (II). II пропускают через колонки с углем «дарко С-60», вымывают ацетоном и удаляют р-ритель. Так как растворимость изомеров II ниже растворимости рацемата, то многократная перекристаллизация II приводит к изомерам с константами: т. пл. 158,5—159°, $[\alpha]^{25}D$ + и —47°. Полученная (DL + D)-сорбоза идентифицирована также каталитич. восстановлением в DL-сорбит. Ср. пред. реф. Л. Ф.

43261. **Ионофорез углеводов. Часть II. Некоторые производные D-глюкозы со строением пираноз и фураноз. Фостер, Стейси** (Ionophoresis of carbohydrates. Part II. Some pyranose and furanose derivatives of D-glycose. Foster A. B., Stacey M.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1778—1781 (англ.)

В развитие ранее опубликованной работы (см. предыдущую часть РЖХим, 1953, 8321) изучено образование комплексов из восстанавливающих форм сахаров и боратных ионов в условиях ионофореза в боратном буферном р-ре. Исследование этой р-ции осложнено наличием равновесия между открытыми и циклич. формами сахаров; для устранения этого затруднения изучено поведение производных, обладающих фиксированным циклич. строением. Для 17 подобных пиранозидов и 6 фуранозидов определены значения M_g (отношение скоростей миграции данного в-ва и глюкозы) и сделан вывод, что связь между сахарами и боратными ионами в комплексах настолько слаба, что не смещает равновесия между открытыми и циклич. формами сахаров. Установлено, что в щел. боратных р-рах все OH-группы участвуют в комплексообразовании, в большей или меньшей степени, в то время как в р-рах H_3BO_3 реагируют только 1 и 2 OH-группы, α-пираноз и α-фураноз (ср. Boëseken, Advances Carbohydr. Chem., 1949, **4**, 189). При ионофорезе в щел. борате D-глюкоолигосахариды с 1—6α-глюкозидной связью движутся с большими скоростями и благодаря этому высшие члены ряда могут быть отделены от низших членов, напр., M_g D-глюкозы 1,00; изомальтозы 0,69; изомальтотриозы 0,57, изомальтотетраозы 0,50. Таких же результатов можно ожидать и в рядах олигосахаридов с 1—6 β- и 1—3-гликозидными связями. D-глюкоолигосахариды с 1—4α- и β- и 1—2-глюкозидными связями движутся медленно и разделение с помощью ионофореза в этих случаях невозможно, напр. в ряду 1—4α-гликозидной связи M_g уменьшается от 0,32 для мальтозы до 0,28 для мальтогексаозы; софороза, дисахарида с 1—2β-гликозидной связью имеет M_g 1—2β.
В. А.

43262. **Дезоксисахара. Часть XXVI. Расщепление сульфоновых эфиров алюмогидридом лития. Аллертон, Оверенд** (Deoxy-sugars. Part XXVI. The cleavage of sulphonic esters with lithium aluminium hydride. Allerton R., Overend W. G.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3629—3632 (англ.)

Исследовано действие $LiAlH_4$ (I) на метил-2-*n*-тозил-β-L-арабинозид (II), метил-2-мезил-β-L-арабинозид (III), 3,4-изопропилиденовые производные II (IV) и III (V) и 3,4-диацетильные производные II (VI) и III (VII). При отсутствии у соединения свободной OH-группы у $C_{(3)}$ происходит гидрогенолиз с сохранением OH-группы (р-ция А, см. РЖХим, 1956, 12998), поэтому IV и V при действии I превращается в метил-3,4-изопропилиден-β-L-арабинозид. При наличии свободной OH-группы у $C_{(3)}$ р-ция А играет подчиненную роль и происходит главным образом гидрогенолиз с отщеплением OH-группы (р-ция В Каррера) и образованием 2-дезоксисахара; одновременно идет отщепление сульфокислоты, сопровождающееся образованием 2,3-ангидросахара, который при действии избытка I частично превращается в смеси

двух изомерных дезоксисахаров. Таким образом при действии **I** на **II** получена смесь, из которой выделены: метил-β-L-арабинозид (**VIII**), т. пл. 169—170° (из сп.), $[\alpha]D + 244{,}5°$ (вода); метил-2,3-ангидро-β-L-рибозид (**IX**), т. пл. 46—48° (из эф.), $[\alpha]^{18}D + 52{,}3°$ (*c* 1,26; хлф), и метил-2-дезокси-β-L-рибозид (**X**), т. пл. 81—83° (из эф.), $[\alpha]^{20}D + 181{,}8°$ (*c* 0,55; хлф); хроматографически доказано присутствие в смеси продуктов р-ции метил-3-дезокси-β-L-ксилозида(-рибозида) (**XI**). Те же в-ва образуются из **III** в аналогичных условиях, однако выход **VIII** в этом случае выше, а **X** ниже, чем из **II**, так что здесь преобладает р-ция А. При действии **I** на **VI** получен **VIII** и хроматографически обнаружен **X**, что объясняется отщеплением ацетильных групп под действием **I** и появлением свободной ОН-группы при $C_{(3)}$; хотя это обстоятельство создает условия для образования 2,3-ангидропроизводного, однако ни **IX**, ни **XI** среди продуктов р-ции обнаружены не были. При взаимодействии **I** и **VII** был получен только **VIII**. В отдельном опыте было проверено действие **I** на метил-2,3,4-триацетил-β-L-арабинозид, получен **VIII**, выход 61%. Все опыты были проведены в среде кипящего эфира. Часть XXV РЖХим, 1956, 12993. Г. К.

43263. Дезоксисахара. Часть XXVII. Каталитическое окисление некоторых производных 2-дезокси-D-гексоз. О в е р е н д, Ш а ф и з а д е, С т е й с и, В о н (Deoxy-sugars. Part XXVII. The catalytic oxidation of some derivatives of 2-deoxy-D-hexoses. O v e r e n d W. G., S h a f i z a d e h F., S t a c e y M., V a u g h a n G.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3633—3634 (англ.)

Получен ряд производных 2-дезокси-D-гексоз методом селективного окисления 2-дезоксисахаров O_2 в щел. среде в присутствии Pt-черни. Описано получение метил-2-дезокси-α-D-глюкозидуроновой к-ты (**I**), выделенной в виде амида (**II**): в р-р 2 *г* метил-2-дезокси-α-D-глюкопиранозида и 3 *г* $KHCO_3$ в 250 *мл* воды в присутствии 1,4 *г* Pt/C (13% Pt) пропускали O_2 7 дней при 55°, после чего р-р выпарен досуха; остаток извлечен абс. CH_3OH, экстракт сгущен до 10 *мл*, прибавлено 10 *мл* CH_3J и смесь кипятили 7 час.; после выпаривания метилового эф. **I** извлечен этилацетатом, снова обработан CH_3J; операция повторена трижды, после чего остаток давал очень слабую р-цию Толленса на уроновые к-ты. Соединенные этилацетатные экстракты выпарены, остаток растворен в абс. CH_3OH, насыщенном NH_3 при 0°, через 18 час. (0°) р-р выпарен, выход **II** 34,4%, $C_7H_{13}O_5N$, т. пл. 192° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{19} + 119{,}6°$ (*c* 0,81, CH_3OH); р-ция Толленса положительна. Метил-2-дезокси-α-D-галактозидуронамид (**III**) получен тем же способом из метил-2-дезокси-α-D-галактопиранозида (1,2 *г*, 200 *мл* воды, 1,6 *г* $KHCO_3$, 0,7 *г* Pt/C, 60°, 8 дней); выход **III** 26,7%, т. пл. 202°, $[\alpha]_D^{16} + 104°$ (*c* 1,01, CH_3OH). Дилактон 2-дезокси-D-глюкосахарной к-ты (2-дезокси-D-глюкаровой к-ты) (**IV**) получен окислением 2-дезокси-D-глюкозы (2,5 *г* и 3,5 *г* $KHCO_3$ в 250 *мл* воды) в вышеуказанных условиях; р-р пропущен через амберлит IR-120, выпарен досуха, остаток извлечен горячим этилацетатом, полученный сироп растерт с CH_3OH; выход **IV** 29,6%, $C_6H_6O_5$, т. пл. 139,5° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{25} + 170°$ (c 0,48, CH_3OH), восстанавливает реактив Феллинга; в 0,1 н. NaOH $\lambda_{макс}$ 212 *мμ* (ε 10000). Предположено, что **IV** является 1,4-3,6-дилактоном (Smith, J. Chem. Soc., 1944, 634). Г. К.

43264. О синтезе кристаллизующегося D-глюкурона. Я й м е, Д е м м и г (Über eine Synthese von kristallisierbarem D-Glucuron. J a y m e G e o r g, D e m m i g W e r n e r), Chem. Ber., 1955, **88**, № 3, 434—437 (нем.)

Предложен синтез D-глюкурона (**I**) из целлюлозы, через октаацетат целлобиозы (**II**) и гептаацетилфенил-α-целлобиозид (**III**), фенил-α-целлобиозид (**IV**), целлобиуронозид (**V**) и глюкуроновую к-ту (**VI**). 100 *г* воздушно-сухого линтера вносят в охлажд. (—12°) смесь 370 *мл* $(CH_3O)_2O$ и 55 *мл* H_2SO_4, через 18 час. (—8°) сосуд помещают в воду при 15° и через 2 часа масса при быстром разогревании переходит в р-р; через 14 дней перемешивают с 400 *мл* CH_3OH(0°), кристаллы отсасывают, промывают 200 *мл* CH_3OH, выход **II** 70—75 *г*. Нагреванием с фенолом и $ZnCl_2$ на кипящей водяной бане (Helferich, Schmitz-Hillebrecht, Ber., 1933, **66**, 378) **II** переводят в **III**, выход 51—53%. 40 *г* **III** растирают с 80 *мл* 0,05 н. CH_3ONa в пасту и нагревают на кипящей водяной бане; омыление заканчивается в несколько минут, выход **IV** 94,4%, т. пл. 250,5° (из воды), $[\alpha]^{20}D + 124°$ (*c* 1; вода). К 25 *г* **IV** при охлаждении льдом и солью приливают 50 *мл* N_2O_4, охлажд. до —8°, и через 30 мин. переносят смесь в ледяную баню; по прошествии 40 час. избыток N_2O_4 отсасывают, продукт р-ции растворяют в 75 *мл* воды и для разрушения HNO_2 к р-ру прибавляют сухую мочевину, а затем нейтрализуют его $BaCO_3$ и смешивают с 5 объемами спирта. Ва-соль **V** растворяют в воде, пропускают через колонку с вофатитом-22 для отделения $Ba^{\cdot\cdot}$, сгущают в вакууме до 50 *мл*, прибавляют 50 *мл* 4 н. H_2SO_4 и кипятят 5 час.; гидролизат нейтрализуют $BaCO_3$, сгущают до 50 *мл* и осаждают технич. Ва-соль **VI** 5 объемами спирта. После переосаждения спиртом из водн. р-ра, разложения соли вофатитом, очистки **VI** от примеси сахарной к-ты обработкой основным ацетатом Pb и нового проведения **VI** через Ва-соль последнюю снова разлагают пропусканием ее р-ра через вофатит, р-р выпаривают в вакууме до сиропа, который растворяют в горячей лед. CH_3COOH, нагревают при 80° и по охлаждении заражают кристалликом **I**, выход **I** 9,5%, т. пл. 171—172° (разл.; из лед. CH_3COOH). С. Б.

43265. Новый метод синтеза сахаров с длинной углеродной цепью. Конденсация диэтилового эфира ацетондикарбоновой кислоты с 1,2-изопропилиден-D-ксилопентадиальдозой, 4,6-бензилиденглюкозой и диальдегидом 2,3,4,5-тетраацетилгалактаровой кислоты. П а п а д а к и с (New method for the synthesis of long carbon-chain sugars. Condensation of diethyl acetonedicarboxylate with 1,2-O-isopropylidene-D-xylopentadialdose, 4,6-benzylidene-glucose and 2,3,4,5-tetra-O-acetyl-galactaricdialdehyde. P a p a d a k i s P h i l i p p o s E.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 5, 630—638 (англ.)

Описан новый метод синтеза сахаров с длинной цепью атомов С. Конденсация диэтилового эфира ацетондикарбоновой к-ты (**I**), с 1,2-изопропилиден-D-ксилопентадиальдегидом (**II**) (Grosheintz, Fischer, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 1476) с применением пиперидина в качестве катализатора приводит к производному ненасыщ. диальдозы с кетогруппой в положении 7 и с 13 атомами С в цепи, $C_{25}H_{34}O_{13}$ (**III**), представляющему собою, повидимому, (1,2; 12,13)α-диизопропилиден-6,8-дикарбэтокси-7 - оксо-(3,11) -β- диокси -5,8- диен-D-тридекадиальдоксилофуранозу или 1,3-дикарбэтокси-1,3-(*бис*-(4′, 5′-изопропилиден-D-ксилофуранозилиден)-ацетон. Из **III** и фенилгидразина получен 7-фенилгидразон $C_{31}H_{40}N_2O_{12}$ (спекается при 66°, при 88° прилипает к стенке капилляра, плавится при 110° (из 50%-ного CH_3OH). При конденсации **I** с 4,6-бензилиденглюкозой (**IV**) (Zervas, Sessler, Ber., 1933, **66**, 1328) получено производное углевода с кетогруппой в положении 8 и с 15 атомами С в цепи, $(C_{35}H_{42}O_{15})_2 \cdot H_2O$ (**V**). Бромирование **V** приводит к монобромпроизводному; это можно объяснить перегруппировкой **III** и переходом образовавшейся пиранозы в енольную форму. Из **V** и фенилгидразина получено фенилпиразолоновое про-

изводное $C_{26}H_{28}N_2O_8$, спекается при 100°, т. пл. 105—110° (из 50%-ного CH_3OH); вспенивается при 140°. Конденсация I с диальдегидом 2,3,4,5-тетраацетилгалактаровой к-ты (VI) сопровождается потерей двух молекул CH_3COOH и приводит в зависимости от молярного соотношения I и VI к соединению $C_{19}H_{20}O_9$ или $C_{28}H_{34}O_{14}$ (VII). К р-ру 6,7 *г* II в C_6H_6 прибавляют 4 *мл* I и 2 капли $C_5H_{11}N$ (стояние при $\sim$20°, 12 час., кипячение 1 час). Прибавив воду, отгоняют весь C_6H_6, воду сливают и кипятят со свежей порцией воды. Вязкий сироп растворяют в C_6H_6 и осаждают петр. эфиром, затем переосаждают петр. эфиром из эфира и водой из спирта и высушивают III, смола, при стирании — аморфный порошок, спекается при 80°, плавится при 110°. При растворении I, II и $C_5H_{11}N$ в 75%-ном CH_3OH (кипячение 30 мин.), выпаривании и осаждении водой из CH_3OH получают III, ничем не отличающийся от предыдущего образца. 1 *г* IV, 0,36 *г* I, 1 каплю $C_5H_{11}N$ и 25 *мл* 50%-ного CH_3OH кипятят 8 час., выпарив, промывают сироп эфиром, декантируют, кипятят остаток с водой; слив воду, растворяют в CH_3OH и осаждают водой. Затвердевший сироп растворяют в спирте, фильтруют, выпаривают; аморфный остаток промывают эфиром, кипятят с водой и высушивают V в эксикаторе; спекается при 86°, т. пл. 120°. При обработке р-ром Br_2 в CCl_4 до остающегося светлокоричневого окрашивания V дает монобромпроизводное, т. пл. 173° (из CH_3OH). В описанных условиях из 1 моля IV и 1 моля I получено соединение $C_{22}H_{28}O_{10}$; аморфный порошок, спекается при 85°, вспенивается при 86°. VI, т. пл. 189°, получен каталитич. восстановлением (Мозеттиг, Мозино, Органические реакции, М., 1951, сб. 4, 337) хлорангидрида тетраацетилгалактаровой к-ты. 0,350 *г* VI, 0,4 *мл* I, $^1/_3$ капли $C_5H_{11}N$ и 10 *мл* 50%-ного CH_3OH кипятят 30 мин., выпаривают, сироп растворяют в CH_3OH, фильтруют и оставляют стоять. Кристаллы, выпавшие при постепенном испарении CH_3OH, спекаются при 65°, т. пл. 70—75°. В тех же условиях из 1 моля VI и 1 моля I получен VII, спекается при 58°, т. пл. 65—70°, вспенивается при 75°. Приведены предполагаемые структурные ф-лы для всех полученных соединений. Опыты конденсации углеводов с 5-(*n*-окси-или *n*-ацетоксифенил)-циклогександионом-1,3 вместо I см. РЖХим, 1955, 26278. Р. Т.

43266. Синтез и свойства 4-D-эритрозофосфата. Баллу, Фишер, Мак-Дональд (The synthesis and properties of D-erythrose-4-phosphate. Ballou Clinton E., Fischer Hermann O. L., McDonald D. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2658 (англ.)

Описаны синтез и свойства 4-D-эритрозофосфата (I) (промежуточного продукта в обмене углеводов). Диэтилмеркапталь D-эритрозы, полученный действием C_2H_5SH и конц. HCl на 2,3-изопропилиден-D-эритрозу или на D-эритрозу, превращают в кристаллич. диэтилмеркапталь 4-тритил-2,3-диацетил-D-эритрозы (II), т. пл. 105—106°, $[\alpha] D + 3,7°$ (*c* 4; хлф.). II дезацетилируют, а затем демеркаптализуют в среде CH_3OH и превращают в диметилацеталь, который выделяют в виде диметилацеталя 4-тритил-2,3-дибензоил-D-эритрозы (III), т. пл. 122—124°, $[\alpha]D + 18,3°$ (*c* 3; хлф.). При восстановительном отщеплении трифенилметильной группы III дает диметилацеталь 2,3-дибензоил-D-эритрозы, который фосфорилируют, не выделяя, и получают диметилацеталь 4-дифенилфосфорил-2,3-дибензоил-D-эритрозы (IV) Каталитич. восстановлением (с Pt) и последующим омылением IV превращают в диметилацеталь 4-D-эритрозофосфата (V), выделенный в виде циклогексиламмониевой соли, т. пл. 160—165°, $[\alpha]^{25}D \pm 0,2°$ (*c* 5; вода или 1 н. HCl). Гидролиз V в водн. р-ре (24 часа при 40°) дает I. I не обнаруживает вращательной способности в к-те или нейтр. р-ре, обладает большой восстановительной способностью и дает теоретич. результат при титровании по методу Вильштеттера — Шуделя; разлагается в 1 н. к-те при 100° и в 1 н. щелочи при $\sim$20° с той же скоростью, как и 3-фосфат D-глицеринового альдегида, давая неорганич. фосфат; в присутствии альдолазы из мышцы кролика дает с фосфатом диоксиацетона фосфат седогептулозы. Л. Ф.

43267. Новый метод синтеза фруктозо-1-фосфата с применением пятиокиси фосфора. Поджелл (A new synthesis of fructose-1-phosphate with phosphorus pentoxide. Pogell Burton M.), J. Biol. Chem., 1953, **201**, № 2, 645—649 (англ.)

Описывается новый метод синтеза фруктозо-1-фосфата с применением P_2O_5 в качестве фосфорилирующего агента. Синтез начинается с взаимодействия 2,3; 4,5-диизопропилиденфруктопиранозы с P_2O_5 в этиловом эфире. После удаления р-рителя остающаяся смесь, состоящая преимущественно из ди- и монодиизопропилиденфруктозо-1-фосфорной к-ты, выделяется в виде Ва-солей нейтр-цией $BaCO_3$ и р-ром $Ba(OH)_2$ и лиофилизацией, а затем очищается 3-кратным растворением в этиловом эфире и осаждением петр. эфиром. После удаления Ва пропусканием р-ра соли через катионит и нагревания р-ра свободных к-т происходит отщепление изопропилиденовых групп и распад дифруктозофосфорной к-ты и образуется фруктозо-1-фосфорная к-та, которую выделяют в виде Ва-соли осаждением ацетоном. Ва-соль, $[\alpha]^{26} D - 30,4°$, $[\alpha]^{26}_{5461} - 36,4°$ (*c* 4,3; вода). Взаимодействием Ва-соли с сульфатом циклогексиламмония в водн. р-ре и осаждением *н*-бутанолом и эфиром получают кристаллич. циклогексиламмониевую соль. Г. В.

43268. Фосфаты углеводов. Часть I. Производные 4,6-гидрофосфата глюкозы. Баддили, Бьюкенен, Сабо (Sugar phosphates. Part I. Derivatives of glucose. 4 : 6-(hydrogen phosphate). Baddiley J., Buchanan J. G., Szabó L.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3826—3832 (англ.)

В фосфатах углеводов фосфорильная группа способна мигрировать через посредство промежуточных циклич. фосфатов (ЦФ). Для изучения возможности участия в этой р-ции 6-членных ЦФ синтезированы устойчивые 4,6-ЦФ гексапиранозидов и рассмотрено их строение в связи с пространственной конформацией молекулы. Из α-метилглюкозида (I) и фенилфосфордихлоридата (II) синтезирован 4,6-фенилфосфат метил-α-D-глюкозида (III), восстановлением которого получен 4,6-гидрофосфат метил-α-D-глюкозид (IV). Из фенил-β-D-глюкозида (V) аналогичным путем синтезирован 4,6-фенилфосфат-фенил-β-D-глюкозида (VI). Восстановлением VI получен 4,6-гидрофосфат глюкозы (VII); в качестве побочного продукта при этом образовался 4,6-гидрофосфат циклогексил-β-D-глюкозида (VIII). При взаимодействии циклогексиламина (IX) и VII не выделена соответствующая соль, а получен продукт перегруппировки Амадори, вероятно, являющийся 4,6-гидрофосфатом 1-дезокси-1-циклогексиламинокетофруктозы (X). При действии $NaJO_4$ быстрее всего окисляется VII, медленнее — IV, III же совсем не окисляется. Скорости окисления IV и метил-4,6-бензилиден-α-D-глюкозида (XI) близки. В результате окисления 2,8 *г* XI в 750 *мл* воды 2,14 *г* $NaJO_4$ (20°, 7 дней) выделили 2,9 *г* диальдегида, т. пл. 142°. К 20 *г* I в 250 *мл* C_5H_5N (XII) ($\sim$20°) прибавили 22 *г* II, на другой день прилили 50 *мл* воды и через 2 часа выпарили в вакууме, остаток растворили в спирте, разбавили 2 объемами воды, очистили на Амберлите IR-4B (гидроксильная форма) и выпарили в вакууме, получены 3—7 *г* III, т. пл. 196—197° (из горячей воды), $[\alpha]^{20}D + 100,8°$ (*c* 1,23; сп.). III в спирте восстановили H_2 в присутствии Pt (из PtO_2), к фильтрату после удаления катализатора прибавили IX до pH 8, выход соли IV 60%, т. пл. 228—230° (разл.; из сп.-эф.), $[\alpha]^{20}D + 83,1°$(*c* 1,13; вода). Из 35 *г* V и 25 *г* II в 600 *мл*

XII получили 23,5 *г* VI, т. пл. 132—134° (из CH_3COOH, с 0,5 моля р-рителя), затем затвердевает и вновь плавится при 193—194°. Осаждением горячей водой из горячего насыщ. спирт. р-ра получили 21 *г* VI, т. пл. 193—194°, $[\alpha]^{20} D - 86,3°$ (*c* 1,04; сп.). 3 *г* VI в 100 *мл* спирта восстановили в присутствии Pt (~20°), нейтрализовали $Ba(OH)_2$ (pH 7) Ва-соль VII после осаждения спиртом из водн. р-ра, выход 1,2 *г*, $[\alpha]^{20} D + 16,1°$ (*c* 3,4; вода). 3 *г* VI в 100 *мл* спирта восстановили в присутствии 0,3 *г* PtO_2, нейтрализовали IX до pH 6, кипятили в атмосфере N_2 5 час., при стоянии (~20°, 18 час.) выпал X, выход 0,6 *г*, т. пл. 160—165° (разл.; из водн. ацетона), $[\alpha]^{20} D - 39,8°$ (*c* 1,41; вода). Маточный р-р после выделения X выпарили в вакууме до небольшого объема; при стоянии выпала циклогексиламиновая соль VIII, выход 0,2 *г*, т. пл. 246—248° (разл.; из водн. ацетона). Хроматографией на бумаге в р-рителях C_4H_9OH-CH_3COOH-вода (4 : 1 : 5) и C_3H_7OH-NH_3-вода (6 : 3 : 1) получены R_F: VII 0,14, 0,29; IV 0,40, 0,47; VIII 0,56, 0,71; X 0,53, —; глюкоза 0,31, 0,51. И. Л.

43269. **Устойчивость к щелочи 2-D-ксилопиранозил-L-арабинозы. Уислер, Корбетт** (Alkaline-stability of 2-O-D-xylopyranosyl-L-arabinose. Whistler Roy L., Corbett W. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 14, 3822—3823 (англ.)

Ранее были предложены два механизма расщепления гликозидов и олигосахаридов щелочью: согласно первому расщепление связано с образованием структурной единицы >C = C(OR)— (I), согласно второму с образованием двухзарядного иона —C(O⁻) =C(O⁻)C(OR)< (II). С целью выяснения истинного механизма расщепления было исследовано действие щелочи на 2-D-ксилопиранозил-L-арабинозу (III). Так как в случае III возможно образование структурной единицы I и невозможно образование двухзарядного иона II, то обнаруженная устойчивость III к действию щелочи при 25° свидетельствует в пользу второго механизма. Замедленное образование кислотных продуктов при действии щелочи на III указывает также на то, что связь между $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ в восстанавливающей части сахара разрывается значительно труднее, чем связь между $C_{(3)}$ и $C_{(4)}$ в D-фруктозе в случае туранозы(3-α-D-глюкозил-D-фруктозы)(IV), где разрыв этой связи приводит к образованию молочной к-ты (см. РЖХим, 1955, 18817). Стойкость связи $C_{(2)}$ — $C_{(3)}$ у III не может быть обусловлена α-положением гликозильного остатка по отношению к карбонильной группе, так как у IV мы имеем те же самые взаимоотношения. Следовательно более быстрый распад C — C связей в щел. среде является характерной особенностью кетоз. III получена частичным гидролизом гемицеллюлозы-β, приготовленной из кукурузных кочерыжек после адсорбции на угле, вымывания 5%-ным спиртом и хроматографирования на целлюлозе (C_4H_9OH, насыщ. водой). III получена в кристаллич. форме, т. пл. 167—168° (из разб. сп.), $[\alpha]^{25} D + 32,9°$ (*c* 0,97; вода); гидрат, т. пл. 80—81°. Р-р 64 *мг* III в 25 *мл* 0,033 н. $Ca(OH)_2$ выдерживали при 25° и периодически отбирали пробы для определения образования кислотных продуктов титрованием, восстанавливающей способности методом Хагердон — Иенсена, отсутствия иных восстанавливающих сахаров, кроме III, методом хроматографии на бумаге. При нагревании смеси до 100° происходило быстрое расщепление III с образованием кислотных продуктов. Л. Ф.

43270. **Ацетилирование джеллозы из семян тамаринда. Рао, Бери** (Acetylation of tamarind seed jellose. Rao P. S., Beri R. M.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, A 42, № 4, 199—203 (англ.)

В состав джеллозы (I) входят галактоза, ксилоза и глюкоза в соотношении 1 : 2 : 3. I представляет собой разветвленный полисахарид, главные цепи которого состоят из глюкозных остатков (ГО), связанных в положении 1 → 4. Из каждых 3 ГО по одному соединены в положениях 1 → 6 с остатком галактозы и 2→1 — ксилобиозы. Таким образом звено I, состоящее из 6 остатков моноз, содержит 16 гидроксильных групп. При ацетилировании I получены гексаацетат, т. пл. 280° (разл.). $[\alpha]^{25} D + 59,4°$ (*c* 1; HCOOH); додекаацетат, т. размягч. 240°, $[\alpha]^{25} D + 51,6°$ (*c* 0,75; пиридин); гексадекаацетат, т. размягч. 280°, $[\alpha]^{25} D + +28,5°$ (*c* 0,5; пиридин). И. Л.

43271. **Строение олигосахаридов, полученных при ферментативном расщеплении пектиновой кислоты. Часть I. Джонс, Рид** (The structure of the oligosaccharides produced by the enzymic breakdown of pectic acid. Part I. Jones J. K. N., Reid W. W.), J. Chem. Soc., 1954, May, 1361—1365 (англ.)

Ферменты *Aspergillus foetidus* расщепляют пектиновую к-ту (I) яблок и образуют: D-галактуроновую (II), дигалактуроновую (III) и тригалактуроновую (IV) к-ты. Изучено строение III и IV. Неочищ. смесь Са-солей II, III и IV превращена в метиловые эфиры метилуронидов, которые были затем фракционированы на угле. Низкомолекулярные урониды выделены из сиропа и метилированы сначала NaOH-$(CH_3)_2SO_4$. затем реактивами Парди (V). Карбометоксигруппы смеси метиловых эфиров восстановлены $LiAlH_4$; полученная смесь снова метилирована посредством V. Дробная перегонка продуктов р-ции в вакууме дала 2 фракции и остаток. После гидролиза в 1 фракции найдена 2,3,4,6 тетраметил-D-галактоза (VI), во 2 фракции VI, 2,3,6-триметил-D-галактоза (VII) и 2,3,4-триметил-D-галактоза. В остатке (3 фракция) после повторного метилирования, перегонки и гидролиза продукта р-ции найдены VI и VII. Сделан вывод, что в ферментативном гидролизате I находится дисахарид, состоящий из остатка II, в форме пиранозы, связанного α-глюкозидной связью с другим остатком II, вероятно, через $C_{(4)}$, на что указывает и высокое уд. вращение ($[\alpha]D + 160°$) дисахарида. Ср. РЖХим, 1955, 3814. А. Л.

43272. **Строение олигосахаридов, полученных при ферментативном расщеплении пектиновой кислоты. Часть II. Джонс, Рид** (The structure of the oligosaccharides produced by the enzymic breakdown of pectic acid. Part II. Jones J. K. N., Reid W. W.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1890—1891 (англ.)

Диуронид (I), полученный при энзиматич. гидролизе пектиновой к-ты яблок (часть I см. пред. реф.), превращен в 4-α-D-галактопиранозил-D-галактопиранозу (II), идентичную выделенной ранее (РЖХим, 1955, 34554). СОН-группы I превращены в ортоэфирные, СООН-группы в метиловые эфиры. После восстановления и гидролиза выделен нейтр. II. Р-р 1,95 *г* I в 40 *мл* *о*-$HC(OCH_3)_3$ с 7 каплями конц. HCl получен при встряхивании (~15 час.), нейтрализован CH_2N_2 в эфире, упарен, остаток обработан 2 *г* $LiAlH_4$ (III) в диоксане; избыток III разрушен, продукт извлечен ацетоном, экстракт упарен, извлечен $CHCl_3$, масло (1,6 *г*) растворено в 20 *мл* 0,1 н. HCl, через 24 часа хроматографией обнаружены следы галактозы и II. Р-р пропущен через амберлит IR-4B (ацетатная форма); выход II 0,31 *г*, т. пл. 210° (из CH_3OH-*н*-бутанола-воды), $[\alpha]^{20} D + 186° \rightarrow 173°$(*c* 1,2). А. Л.

43273. **Приготовление панозы действием декстрансахаразы NRRL B-512 на смесь сахарозы и мальтозы. Килли, Димлер, Клуски** (Preparation of panose by the action of NRRL B-512 dextransucrase on a sucrose-maltose mixture. Killey Mary, Dimler R. J., Cluskey J. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3315—3318 (англ.)

Предложен новый метод получения панозы (4-α-изомальтопиранозил-D-глюкозы) (I) (Pan S. C. и др., J.

Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2547) действием декстрансахаразы (II) — фермента, который содержится в культуральной жидкости *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-512, на смесь мальтозы (III) и сахарозы (IV). Исследовано влияние условий синтеза (т-ры, конц-ий II и III и отношения конц-ий III : IV) на выход I, приведены результаты статистич. анализа полученных данных, которые показывают, что наиболее важным фактором является отношение конц-ий III : IV. Преимущества нового метода — устойчивость ферментной системы и высокое качество продукта. Конц. р-р 20 *г* IV приливают к р-ру, содержащему 200 *г* III и 5000 ед. II, доводят объем смеси до 1 *л*, выдерживают 17 час. (25°, pH 5,0), затем нагревают смесь для прекращения р-ции, в р-р вносят суспензию пекарских дрожжей (2,5 *г* на 1 *г* углеводов), выдерживают 24 часа (30°, pH 5,0), отделяют дрожжи, р-р упаривают в вакууме, к сиропу прибавляют 40 *мл* воды и 1 *мл* абс. спирта, пропускают р-р через колонку уголь-целит, колонку вымывают 2,5; 5; 10 и 15%-ным спиртом (большая часть I переходит в 10%-ный спирт); фракции, содержащие I, упаривают в вакууме, сироп растворяют в 10 *мл* воды и прибавляют к р-ру 40 *мл* CH_3OH, выдерживают в атмосфере CH_3OH, отфильтровывают кристаллы, а маточный р-р упаривают и выделяют из него описанным путем вторую порцию кристаллов I, общий выход 20 *г*, т. пл. 221° (разл.), $[\alpha]^{25}D + 162°$ (*с* 0,76; вода) (мутаротирует до +154°); идентичность полученного продукта и панозы подтверждена также рентгеноструктурным анализом (ср. РЖХим, 1953, 4809). Л. Ф.

43274. Исследование строения хондроитинсерной кислоты. I. Природа хондрозина. Дейвидсон, Мейер (Structural studies on chondroitin sulfuric acid. I. The nature of chondrosine. Davidson Eugene A., Meyer Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5686—5689 (англ.)

Хондрозин (I) получен улучшенным способом из хондроитинсерной к-ты и впервые выделен в кристаллич. форме, $[\alpha]^{21}D + 40°$ (*с* 1; 0,05 н. HCl). Хлоргидрат метилового эфира I, т. пл. 159—161° (из абс. сп.), $[\alpha]^{23}D + 42°$ (*с* 2; вода), при восстановлении $NaBH_4$ и последующем N-ацетилировании образует 3 (?)-(β-D-глюкопиранозил)-2-дезокси-2-ацетамидо-D-галактит (II), гидролизующийся эмульсином, что устанавливает β-конфигурацию глюкозидной связи. При гидролизе II выделена глюкоза, что доказывает участие ее карбонильной группы в образовании глюкозидной связи. Таким образом показано, что I представляет собой 3 (?)-(β-D-глюкуронопиранозил)-2-дезокси-2-амино-D-галактопиранозу, а не 4-(2-дезокси-2-амино-β (?)-D-галактопиранозил)-D-глюкуроновую к-ту, как предполагалось ранее (Wolfrom и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1491). И. Л.

43275. Реакции углеводов с азотистыми соединениями. III. Тетраацетаты N-D-глюкозиланилина. Пигман, Джонсон (Reactions of carbohydrates with nitrogenous substances. III. The tetraacetates of N-D-glucosylaniline. Pigman Ward, Johnson K. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 14, 3464—3466 (англ.)

Подтверждены данные (Honeyman J., Tatchell A. R., J. Chem. Soc., 1950, 967), о существовании двух изомерных O-тетраацетатов N-D-глюкозиланилина. При действии $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (0°) получена смесь, из которой α-изомер (I), как менее растворимый, выделен дробной кристаллизацией из CH_3OH, т. пл. 153°, $[\alpha]^{30}D + 185,0°$ (*с* 3,2; хлф.) β-Изомер (II) выделен из смеси, полученной при действии анилина на пентаацетил-β-D-глюкопиранозу (Frère acque M., C. r. Acad. sci., 1936, **202**, 1190; 1937, **204**, 1480) в виде мол. соединения с CCl_4; II, т. пл. 98—98,5° (из эф. + петр. эф.) $[\alpha]^{28}D - 52,8°$ (*с* 4; хлф.). При действии анилина на тетраацетил-D-глюкозилбромид (Backer J., J. Chem. Soc., 1928, 1583) получен только II. Колич. омыление щелочью показало наличие в I и II четырех O-ацетильных групп. Р-ры I и II в CH_3OH или смеси CH_3OH и пиридина не обнаруживают мутаротации. Р-ры в CH_3OH, содержащие HCl или CH_3COOH, показывают мутаротацию, обусловленную установлением псевдоравновесия между I и II; из таких р-ров могут быть выделены оба изомера. Однако эти превращения сопровождаются побочными р-циями, как это видно из образования окрашенных в-в, и по этой причине изменения уд. вращения не подчиняются ур-нию р-ции первого порядка. Вычисление частичных вращений по правилу изоротации Хадсона подтверждает предположение, что I и II имеют строение α- и β-глюкопиранозидов. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 32430. В. В.

43276. Реакции высших алифатических аминов. V. Реакции с сахарами. Эриксон (Reactions of long chain amines. V. Reactions with sugars. Erickson J. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2839—2843 (англ.)

Разработан метод получения с высоким выходом в чистом состоянии N-алкилглюкозиламинов при взаимодействии высших первичных аминов — додециламина (I) и октадециламина (II) с D-глюкозой (III). 0,1 моля I, 0,05 моля III, 50 *мл* спирта и 35 *мл* воды (15 дней) дали 93% N-додецил-D-глюкозиламина, т. пл. 107,5—109° (из сп.), устойчив при 0°, не гидролизуется водно-спирт. 0,4 н. HCl (к-той) при 25°. Из II и III (по 0,1 моля) получено 100% N-октадецил-D-глюкозиламина, т. пл. 104,3—105° (разл.; из абс. сп.). При избытке II и нагревании получено тетрааминопроизводное $C_{78}H_{160}N_4O_2$, т. пл. 66,5—68° (из абс. сп.); монопикрат т. пл. 50—95° (? разл.). Аналогично из D-галактозы получено триаминопроизводное, т. пл. 64,5—67° (из абс. сп.). С кетозами образуются по преимуществу *бис*-аминопроизводные. Из 0,03 моля фруктозы (IV) и 0,06 моля I в 40 *мл* смеси воды с *изо*-C_3H_7OH (25°, 8 дней) получен 1 *г* *бис*-додециламино-IV, т. пл. 103,5—104,5° (из гексана + этилацетат), и 1,5 *г* N-додецил-D-фруктозиламина или продукта его перегруппировки, т. пл. 103—104° (разл.; из C_6H_6 + этилацетата). Аналогично, из 0,05 моля IV и 0,1 моля II получено 18,8 *г* *бис*-октадециламино-IV, т. пл. 107,5—109° (из C_6H_6), и 5,0 *г* N-октадециал-D-фруктозиламина (или его изомера), т. пл. 101—103° (из C_6H_6). В этих же условиях из L-сорбозы и II получена смесь *бис*- и триаминопроизводных, т. пл. 69—71°, а при избытке II и нагревании смеси до 60—70° — пентааминопроизводное, т. пл. 67—69,5° (из абс. сп.); монопикрат, т. пл. 45—47° (из сп.). Допускается, что р-ция идет с перегруппировкой Амадори по схеме: $CH_2OH\,(CHOH)_3C(=NR)\,CH_2OH \rightarrow CH_2OH\,(CHOH)_3CH \times \times (NHR)\,CHO \rightarrow CH_2OH\,(CHOH)_3\,CH\,(NHR)\,CH = NR \rightarrow \rightarrow CH_2OH\,(CHOH)_2COCH\,(NHR)\,CH_2NHR$. Аналогичные продукты дают дисахариды мальтоза (V) и лактоза (VI), но не сахароза. Из 0,02 моля V, 0,1 моля I в 50 *мл* абс. спирта (77—80°, 6 час.) получена смесь *бис*- и моноаминопроизводных, т. пл. 210—220° (разл.). 0,055 моля VI и 0,1 моля II в 120 *мл* воды и 200 *мл* *изо*-C_3H_7OH (25°, 1 день) и последующем нагревании до 60° дали 36,9 *г* N-октадециллактозиламина, т. пл. 119—121,5° (разл.; из абс. сп.). При избытке II (70°, 1 час) получается смесь моно- и *бис*-аминопроизводных, т. пл. 116—117° (из сп.). Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 45880. В. В.

43277. Азотсодержащие глюкозиды. II. Глюкозиды *п*-аминосалициловой кислоты. Богнар, Нанаши, Нанаши (Nitrogén-glükozidok II. *p*-Aminoszalicilsav-glükozidok. Bognár Rezső Nánási Pál, Nánási Pálné), Magyar kém. folyóirat, 1953, **59**, № 6, 185—191 (венг.)

В дополнение к ранее описанному (см. предыдущее сообщение, РЖХим. 1954, 23488) конденсацией *п*-аминосалициловой к-ты (I) с соответствующими сахарами получены N-(3-окси-4-карбоксифенил)-замещ. D-ксилозиламин (II), D-маннозиламин (III), лактозиламин (IV), малтозиламин (V) и целлобиозиламин (VI). К р-ру *a г* сахара и 0,1 *г* NH_4Cl в *b мл* воды добавляют при 30° р-р 1,7 *г* I в 20 *мл* CH_3OH. Приводятся данные в следующем порядке: выделенное соединение, величины *a*, *b*, условия выделения, выход, т. пл., $[\alpha]^{20}Г$: II, 1,67 *г*. 3 *мл*, выдержка при 0°, 1,6 *г*, 160° потемнение, 200° спекание, —56,5° (*c* 1,8; C_5H_5N); III·H_2O, 2 *г*, 2 *мл*, выдержка, 3,4 *г* 200° (спекание), —135,7° (*c* 1,2; C_5H_5N); IV·$3H_2O$, 4 *г*, 5 *мл*, выдержка при 0°, 3,7 *г*, 160° потемнение, 200° спекание, —59,3° (*c* 2,0; C_5H_5N); V·$2H_2O$, 4 *г*, 5 *мл*, упаривание, 4,1 *г*, 156° (разл; из водн. сп., 1:3), —34,7° (*c* 0,8; C_5H_5N); VI·H_2O, 4 *г*, 5 *мл*, выдержка, 61%, 175° (потемнение), —88,3° (*c* 1,2; C_5H_5N + 20% H_2O). Г. В.

43278. **Синтез β-циклоцитраля. Чанли, Чжоу, Соботка** (Synthesis of β-cyclocitral. Chanley J. D., Chow E., Sobotka H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6056—6057 (англ.)

Подтверждено, что при обработке 1-этинил-2,6,6-триметилциклогексанола (I) HCOOH образуется 1-ацетил-2,6,6-триметилциклогексен (II), отличающийся необычайно низким коэфф. мол. экстинкции. Окисление II SeO_2 приводит к 2,2,6-триметилциклогексен-1-глиоксалю, перегруппировывающемуся под влиянием NaOH в 2,6,6-триметилциклогексен-1-гликолевую к-ту (III). Окислением III $(CH_3COO)_4Pb$ получен циклоцитраль (IV). 100 *г* I в 530 *мл* 90%-ной HCOOH кипятят 1 час, получают II, выход 61 *г*, т. кип. 88°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4780. Смесь 5 *г* II, 4 *г* SeO_2 и 20 *мл* диоксана кипятят 3 часа, диоксан отгоняют, остаток экстрагируют эфиром, экстракт обрабатывают Na_2CO_3 и затем 10%-ным р-ром NaOH. При подкислении щел. вытяжки выпадает III, т. пл. 173° (из водн. сп.). 1 *г*. III в 25 *мл* лед. CH_3COOH окисляют 2,2 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ (60—65°, 2 часа), обычным путем выделяют IV, выход 500 *мг*, $n^{25}D$ 1,4950; семикарбазон, т. пл. 165° (из этилацетата). Приведены $\lambda_{макс}$ УФ-спектра II и IV. Л. Б.

43279. **Состав летучего масла сердцевины пней *Chamaecyparis lawsoniana*. Кричевский, Андерсон** (Composition of the volatile oil from *Chamaecyparis lawsoniana* stump heartwood. Kritchevsky Gene, Anderson Arthur B.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 9, 535—538 (англ.)

Исследован (после 4,5 лет хранения) состав летучего с паром масла сердцевины пней *Chamaecyparis lawsoniana*, выход 5%, $n^{23}D$ 1,4880, d^{23} 0,9309, $[\alpha]^{23}D$ + 29,7°. Перегонкой из этого масла выделены: *d*-α-пинен, выход 5%; *d*-лимонен, выход 3%; тетрабромид, т. пл. 105—105,5°; терпинолен, выход 3%; тетрабромид, т. пл. 116—117°, *l*-α-фенхиловый спирт, выход 6%, т. пл. 47—48°, $[\alpha]^{2}D$ — 9,8° (сп.); *п*-нитробензоат (НБ), т. пл. 107—107,7° $[\alpha]^{20}D$—19,8°; *d*-камфора, выход 0,5%, т. кип. 86,3—86,9°/13 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 175,5—176,5° (из сп.); *d*-борнеол, выход 11%, т. пл. 207,8—209,3°, $[\alpha]^{23}D$ + 38,5° (бзл.); НБ, т. пл. 136—136,7°; *d*-α-терпинеол, выход 27,5%, т. пл. 37,4—38,3°, $[\alpha]^{23}D$ + 105° (бзл.); НБ, т. пл. 138,5—139°; нитрозохлорид, т. пл. 106,5—107,5°; *d*-борнилацетат, выход 2,3%, $n^{25}D$ 1,4665. d^{25} 0,9400, $[\alpha]^{25}D$ + 29°; *l*-цитронеллол, выход 4%, $n^{25}D$ 1,4621, d^{25} 0,8748, $[\alpha]^{23}D$ — 2,1°; фталат, т. пл. 124,8°—125,6° (из бзл. и CH_3OH); аллофанат; т. пл. 107,9—108,3°; *l*-цитронеллилацетат, выход 3,5%, *l*-бисаболен, выход 4%, т. кип. 137°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4920, d^{25} 0,870, $[\alpha]^{25}D$ — 14,8°; гидрохлорид, т. пл. 76,6—78,6°; трициклич. сесквитерпены (выход 7%), дегидрированием которых с *S* получены кадалин (пикрат. т. пл. 113,5—114°) и кадинен (дигидрохлорид, т. пл. 118—118,8°, $[\alpha]^{25}D$ — 36,7° (хлф.)), а с 5%-ным Pd / C (0,1 *г* на 3 *г* масла, 6,5 часа, 215°) в-во I, тринитробензолат которого имеет т. пл. 112,1—113,3°; *d*-канаден (выход 15%), который дегидрированием с Pd / C превращают в *l*-кадинен и I; *l*-кадинол, выход 4%, т. пл. 74,8—75,4°, $[\alpha]^{25}D$ — 38,5; НБ, т. пл. 137,2—137,9 (из CH_3OH); *l*-кадинилацетат, выход 0,5%; *п*-цимол, а также, вероятно, ди- и триокси-*п*-ментан, т. пл. соответственно 129,7—131° и 134,5—135,5°. С. К.

43280. **Присоединение хлораля к нопинену. Вилкас, Дюпон, Дюлу** (Sur l'addition du chloral au nopinène. Vilkas M., Dupont G., Dulou R.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 799—805 (франц.)

Показано, что при присоединении хлораля (I) к нопинену (II) в присутствии перекиси бензоила (III) образуется в основном 8-хлор-*п*-ментен-1-ил-7- дихлорацетальдегид (IV) и значительное кол-во α-10-пиненилтрихлорметилкарбинола (V). Структура IV доказана получением из него *п*-ментадиен-1,8-ил-7- уксусной к-ты (VI), гидрированием VI в боковую цепь до известной к-ты (VII) и дегидрированием VI до *п*-изопропилфенил-3-пропионовой к-ты (VIII). На присутствие в IV группы CCl_2CHO указывает способность *п*-ментадиен-1,8-ил-7-дихлорацетальдегида (IX), полученного из IV, образовывать диоксим и *бис*-2,4-динитрофенилгидразон. Строение V доказано образованием к-ты (X), идентичной с такой же, полученной из нопола; присутствие в V двух циклов подтверждено образованием из V

IV R = $CCl(CH_3)_2$;
V R = $CHOHCCl_3$;
IX R = $C(CH_3) = CH_2$;
X R = COOH;
XII R = $CH(OCH_3)COOH$;
XIX R = $CH_2CHOHCOOH$;
XX R = CH_2CHO

IV, IX V, XII X, XIX, XX XIII

насыщ. спирта (XI). На присутствие в V двойной связи в положении 2—3, а не в 2—10 указывает спектр комб. расс. и слабая экзальтация MR метилового эфира α-10-пиненилметоксиуксусной к-ты (XII), полученной после последовательной обработки V щелочью и этерификации, а также образование при озонолизе V кетокислоты $C_{12}H_{17}O_4Cl_3$, вероятной структуры (XIII). Исходный II имел: т. кип. 167°/758 *мм*, $n^{20}D$ 1,4812, d_4^{20} 0,8690, $[\alpha]^{20}j$ — 19,3°. К смеси 54 *г* II, 60 *г* I в течение 3 час. при 95°, в атмосфере N_2 прибавляют по каплям р-р 2,4 *г* III в 30 *г* I, нагревают 1 час, прибавляют равный объем CH_3COOH, при этом выпадает гидратированный IV (IVa), который отфильтровывают, промывают водой и петр. эфиром и дегидратируют в вакууме над H_2SO_4, получают IV, выход 51,5 *г*, неперегоняющаяся жидкость. Маточный р-р после отделения IVa обрабатывают спирт. р-ром $AgNO_3$; после перегонки и обработки реактивом Жирара Т выделяют 4,5 *г* IX, т. кип. 95—100°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5160, d_4^{20} 1,1615, $[\alpha]^{20}j$ — 58° (*c* 4,7%; в хлф.) диоксим, т. пл. 153—154° (из бзл.); ди-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 221—222° (хроматографирование и кристаллизация из этилацетата), и 20,5 *г* V, т. кип. 101—105°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5212, d_4^{21} 1,2424, $[\alpha]^{21}j$ — 7,9° (*c* 2,5; в хлф.); ацетат, т. кип. 100—101°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5008, $[\alpha]^{18}j$ — 9,4° (*c* 4,1; в хлф.); 3,5-динитробензоат, т. пл. 118—120° (из CH_3OH). Кипячением IV 1 час с ацетоном, содержащим 25% воды, и последующей обработки спирт. р-ром $AgNO_3$ получают IX; окислением IX при помощи Ag_2O получают 5,2 *г* смеси эфиров *п*-ментадиен-1,8-ил-7-уксусной к-ты (XIV) и *п*-ментадиен-1,8-ил-7-дихлоруксусной к-ты (XV), содержащую ~60% XIV. Р-р 3 *г* смеси XIV и XV в 60 *мл*

спирта, содержащего 1,5 г NaJ, кипятят 8 час. с Cu=Zn (из 15 г Zn). Из полученного продукта хроматографированием на Al_2O_3, вымывание лигроином, получают 1,97 г метилового эфира **VI** (**XVI**), $n^{20}D$ 1,4820, d_4^{21} 0,9754, $[\alpha]^{20}j$ — 65° (*c* 2,4; в хлф.). Омылением **XVI** получают **VI**, т. пл. 58—62° (из водн. CH_3COOH). $[\alpha]^{20}j$ — 77° (*c* 2,6; в хлф.), Гидрированием спирт р-ра **VI** в присутствии скелетного Ni получают **VII**, т. пл. 54—55° (из водн. CH_3COOH). Дегидрированием **VI** с 5%-ным Pd/C (3 часа, при 215° и 30 мин. при 250°) и последующей сублимацией при 0,05 *мм* получают **VIII**, т. пл. 72—73° (из водн. CH_3COOH). Гидрированием **V** в смеси $CH_3COOH + CH_3COOC_2H_5$ (1 : 1) в присутствии Pt (из PtO_2) получают **XI**, т. кип. 96—97°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5178, $[\alpha]^{20}j$ — 1,07° (*c* 3,7; в хлф.). Окислением **XI** смесью $CrO_3 + H_2SO_4 + CH_3COOH$ получают α-10-пинанилтрихлорметилкетон (**XVII**), т. кип. 84—85°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5090, $[\alpha]^{20}j$ — 13,2° (*c* 6,6; в хлф.). При щел. гидролизе **XVII** (10%-ный водн. р-р NaOH, 100°, 2 часа) образуется **X**, т. пл. 57—58° (из 50%-ного CH_3OH), $[\alpha]^{18}j$ — 18,3° (*c* 3,8; в хлф.). Омылением **V** с последующей этерификацией CH_2N_2 получают **XII**, т. кип. 80—85°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4782, d_4^{20} 1,0246, $[\alpha]^{18}j$ — 29,8° (*c* 4,4; в хлф.). Гидрированием **XII** в смеси $CH_3COOH + CH_3COOC_2H_5$ (1 : 1) в присутствии Pt (из PtO_2) получают насыщ. эфир (**XXIII**), т. кип. 76—82°/0,1 *мм* $n^{19}D$ 1,4752, d_4^{18} 1,0276, $[\alpha]^{18}j$ — 37,4° (*c* 4,2; в хлф.). При деметилировании **XVIII** (HJ в лед. CH_3COOH, кипячение 1,5 часа) образуется к-та (**XIX**), вязкая жидкость. Обработкой **XIX** в среде C_6H_6 $Pb(CH_3COO)_4$ получают альдегид (**XX**), выход 78%, охарактеризован в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 139,5—140° (из сп.). При окислении **XX** при помощи Ag_2O получают **X**. При озонолизе **V** в среде $CHCl_3$ (—10°, 2 часа, 5%-ный O_3), повидимому, образуется **XIII**, т. пл. 126—127° (из бзл.), $[\alpha]^{18}j$—36,8° (*c* 3,4; в хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 141—142° (из водн. сп.). При конденсации **II** и **I** в отсутствие **III**, в атмосфере N_2 (95°, 4 часа) получают **V**, выход 60% (на взятый в р-цию **II**). При такой же конденсации в присутствии **III**, взятого 10% молей, вместо 2,5% молей, имеют общий выход **IV** и **IX** (в пересчете на **IV**) 56 и 16% **V**. При проведении такой же конденсации с избытком **I** (5,5 моля) получают 18% **IV**. Даны кривые ИК-спектра гидронопиновой к-ты и **X**. Предварительное сообщение см. РЖХим, 1955, 34557. Е. С.

43281. Изучение эфиров и некоторых производных *цис*-пиноновой кислоты и их пиролиза. Гам (Recherches sur les esters et divers dérivés de l'acide pinonique cis et sur leur pyrolyse. (Thèse pour le Doctorat), Ham Poksoon M-lle), Ann. Univ. Paris, 1955, **25**, № 3, 424—427 (франц.)

Пиролиз пиноновой к-ты (**I**) в присутствии ThO_2 приводит с выходом 37% к 5-ацетил-3-(2-оксиизопропил)-циклопентанону (**II**); Cu-соль, т. пл. 65—68°; оксим т. пл. 182°; дисемикарбазон, т. пл. 240°. Первичным продуктом этого превращения, повидимому, является дикетон (**III**). Кипячение **II** с CaO сопровождается отщеплением CH_3CO-группы и дегидратацией и приводит

к 3-изопропенилциклопентанону-1 (**IV**), образующемуся также и при фракционированной перегонке **II**. Продукт гидрирования Cu-соли **II** при перегонке также дегидратируется. Вследствие легкости дегидратации попытка превратить **II** в хлорид не дала положительных результатов. Синтезированы семикарбазоны следующих эфиров *d*- и *l*-*цис*-**I** (указаны знак вращения **I**, название эфира, т. пл. семикарбазона в °C, выход в %): *d*, аллиловый 123, 88; *d*- и *l*, *н*-бутиловый, 135—136, 100; *d*, *втор*-бутиловый, 157, 100; *l*, *изо*-бутиловый, 139—140, 100; *d*, *трет*-бутиловый, 198—198,5, 83,61 *d*, монохлорэтиловый 196, 97,56; *d*, *изо*-амиловый, 121—122, 98,04; *d*, фениловый, 158—159, 90, 31; *d*, циклогексиловый, 173, 99, 67; *d*, бензиловый, 124, 95,04; *d*-ментиловый, 131—132, 93,63; *d*, лауриловый, 114—115, 99,75; *d*, цетиловый (**V**), 109, 87,79; *d*, стеариловый, 106—107, 92,92. При пиролизе **V** или **I** в присутствии цетилового спирта получают **IV** с выходом 10 и 20—25% соответственно. Л. Б.

43282. Кариссон. Эр, Тейлор (Carissone. Ayer W. A., Taylor W. I.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3027—3028 (англ.)

Описано превращение эйдесмола (**I**) в кариссон (**II**). Поскольку абс. конфигурация **I** известна, тем самым окончательно установлено пространственное строение **II** и родственных ему циперонов. Р-ция **I** с NOCl и последующее нагревание в щел. среде привели к некристаллич. оксиму **II**, превращенному в известный 2,4-динитрофенилгидразон **II**. Окисление неочищ. спиртовой фракции, полученной при окислении **I**

с SeO_2, также привело к **II**, в то время как при действии на **I** надуксусной к-ты и последующем гидролизе и окислении образует изомерное соединение, обладающее возможно строением (**III**). Эти данные показывают, что **I** даже после хроматографич. очистки представляет собой смесь изомеров. Из продуктов окисления **I** с SeO_2 выделен диен (**IV**), не реагирующий с малеиновым ангидридом и не окисляющийся под влиянием CrO_3 в пиридине. При каталитич. гидрировании **IV** дает (**V**). К р-ру 3,5 г **I** и 7 *мл* C_2H_5ONO в 10 *мл* CH_3OH добавляют при 0° 12 *мл* насыщ. р-ра HCl (газ) в CH_3OH. Через 30 мин. смесь концентрируют в вакууме, добавляют воду и экстрагируют эфиром. Неочищ. нитрозохлорид и р-р 0,5 г Na в 40 *мл* спирта кипятят 30 мин. и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью эфир-CH_3OH (20 : 1) вымывают оксим **II**, выход 0,5 г, который гидролизуют кипячением со спирт. р-ром HCl в продукт, образующий 2,4-динитрофенилгидразон **II**, выход 0,2 г, т. пл. 176—177° и 203—205° (из хлф.-сп.), $[\alpha]D$ + 450° (*c* 0,04; в хлф.). Кипятят 4 часа смесь 10 г **I** и 6 г SeO_2 в 100 *мл* C_6H_6, фильтруют, р-ритель удаляют и остаток хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-петр. эфир вымывают **IV**, выход 3,8 г, т. пл. 108—109° (из водн. сп. или водн. ацетона), а вымыванием смесью $C_6H_6 + CH_3OH$ выделяют стекловидное в-во (5 г), которое окисляют (20°, 4 часа) CrO_3 (1,5 г) в пиридине (40 *мл*) до кетона, дающего 2,4-динитрофенилгидразон **II**, выход 750 *мг*. К р-ру 15 г **I** в 85 *мл* CH_3COOH, содержащей 1 *мл* конц. H_2SO_4, добавляют за 30 мин. 8 *мл* 30%-ной H_2O_2 и нагревают 4 часа при 40°. Через 12 час. (20°) обрабатывают и продукт р-ции кипятят 1 час с 10%-ным р-ром KOH в спирте. После обработки и перегонки получают 3,3 г фракции с т. кип. 105—115°/0,1 *мм*, которую окисляют (20°, 3 часа) CrO_3 (1,6 г) в пиридине (17 *мл*). Неочищ. продукт окисления обрабатывают $2,4-(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2$ и хроматографируют на Al_2O_3. Смесью $CHCl_3 + CH_3OH$ вымывают 2,4-динитрофенилгидразон **III**, выход 40 *мг*, т. пл. 116—118° (из CH_3OH и сп.). Гидрирование **IV** с PtO_2 в спирте

приводит к **V**, т. пл. 76—78° (из водн. сп.); ИК-спектр **IV** отличается от ИК-спектра **I**. Л. Б.

43283. Полный синтез цедрола и цедрена. Сторк, Кларк (The total synthesis of cedrol and cedrene. Stork Gilbert, Clarke Frank H., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1072—1073 (англ.)

Осуществлен полный синтез цедрола (**I**) и цедрена (**II**). Алкилированием диэтилового эфира 4,4-диметил-5-кетоциклопентандикарбоновой-1,3 к-ты с помощью бензилового эфира α-бромпропионовой к-ты и последующим гидрогенолизом образующегося триэфира над Pd/C получают к-ту (**III**), т. пл. 113—115°. Хлорангидрид **III** (образуется при обработке Na-соли **III** хлористым оксалилом) с CH_2N_2 дает кристаллич. диазокетон, который превращают через хлорметилкетон (т. пл. 72—73°) в кристаллич. метилкетон (**IV**), семикарбазон, т. пл. 191—193°. При действии на **IV** *трет*-C_4H_9OK образуется бициклич. альдоль, из которого при нагревании с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6 получают смесь эпимерных циклопентенонов (**V**). Эпимер с т. пл. 65°—67° восстанавливают с помощью Li в жидком NH_3 или Pd/C в насыщ. бициклич. *цис*-кетон (**VI**), т. пл. 33,5—35,0°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 160—161°. Полученный из **VI** тиокеталь (т. пл. 75—76°) превращают обессериванием с помощью скелетного Ni и последующим гидролизом в к-ту (**VII**), т. пл. 221—223°.

I R = CH_3, R′ = (— O) — — — CH_3, III R = OH; IV R = CH_3; VII R = OH; IX R = CH_3; X R = H; R′ = O; XI R = CH_3, R′ = O

Из **VII** выделяют через ее соль с хинином (т. пл. 209—210°; $[\alpha]^{27}$ *D*—122° (в хлф.) *l*-изомер (**VIII**), т. пл. 212—213°, $[\alpha]^{27}$ *D* —38,9° (в ацетоне), идентичный продукту, полученному из природного **II**. **VIII** превращают по ранее описанному методу (РЖХим, 1954, 23495) в метилкетон (**XI**), который после обработки C_4H_9OK и восстановления с помощью $LiAlH_4$ образующегося дикетона (**X**), т. пл. 202—204°, дает смесь насыщ. и ненасыщ. спиртов. При окислении последних CrO_3 с последующим каталитич. гидрированием получают насыщ. кетон (**XI**), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 146—147°. При обработке **XI** CH_3Li образуется **I**, т. пл. 86,5—87,5°, идентичный природному. При обработке **I** HCOOH образуется **II**. Г. М.

43284. Новый полный синтез рацемического амбреинолида. Вольф, Ледерер (Nouvelle synthèse totale de l'ambréinolide racémique. Wolff Robert E., Lederer Edgar), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11-12, 1466—1470 (франц.)

Описан полный синтез рацемич. амбреинолида (**I**) из дигидро-α-ионона (**II**). По ранее описанному методу (Caliezi A., Schinz H., Helv. chim. acta, 1952, **35**, 1637) **II** превращают в смесь *цис*- и *транс*-дигидро-α-иононилиденуксусных кислот (**III**), образующих при циклизации под влиянием H_2SO_4 и HCOOH смесь α- и β-бициклофарнезиловых кислот (**IV** и **IVa**) и α- и β-аллобициклофарнезиловых кислот (**V**) наряду с некристаллич. лактонами $C_{15}H_{24}O_2$. Восстановление смеси **IV** и **IVa** $LiAlH_4$ приводит к α-бициклофарнезолу (**VI**), образующему с PBr_3 бромид, который при конденсации с натрмалоновым эфиром дает диеновый углеводород $C_{15}H_{24}$ (**VII**) и этиловый эфир α-бициклофарнезилмалоновой к-ты (**VIII**). Щел. гидролиз **VIII** и декарбоксилирование приводят к α-бициклофарнезилуксусной к-те (**IX**), наряду с которой выделен γ-лактон $C_{17}C_{28}O_2$ (**X**) неустановленного строения. Лактонизация **IX** в безводн. HCOOH дает **I**. К смеси 30 *мл* 98—99%-ной HCOOH и 2 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют 15 *г* **III**, перемешивают 45 мин. при 60° и выделяют 11 *г* смеси к-т наряду с 4 *г* нейтр. продукта. Кипятят 3 часа р-р 129 *г* смеси к-т (из 133 *г* **III**), 560 *мл* CH_3OH и 36 *мл* конц. H_2SO_4, нейтрализуют при т-ре $\leqslant$30° большую часть H_2SO_4 добавлением 215 *мл* 20%-ного метанольного р-ра NaOH. Смесь концентрируют в вакууме и разделением смеси на кислую и нейтр. фракции выделяют 73,5 *г* смеси **IV** и **IVa** и 52 *г* этиловых эфиров **V**. К 15 *г* $LiAlH_4$ в 750 *мл* эфира добавляют р-р 73,5 *г* смеси **IV** и **IVa**, кипятят 2 часа и выдерживают 12 час. при 20°. Продукт р-ции разделяют на нейтр. и кислую фракции. Перегонкой нейтр. фракции (42 *г*) выделяют **VI**, т. кип. 115°/0,2 *мм*, аллофанат, т. пл. 193,5° (из CH_3OH). Кислую фракцию разделяют фракционированной кристаллизацией из ацетона и петр. эфира на **IVa** (главный продукт), т. пл. 154,5—156°, и **IV**, т. пл. 98—101°. Р-р 32 *г* **VI** в 50 *мл* петр. эфира добавляют при минус 10—13° к смеси 16 *г* PBr_3, 1 *мл* пиридина и 20 *мл* петр. эфира, перемешивают 1 час и оставляют на 12 час. Продукт р-ции (30 *г*) добавляют к кипящ. р-ру натрмалонового эфира (из 3,3 *г* Na и 23 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$) в 100 *мл* спирта, кипятят 1,5 часа, перегонкой выделяют **VII**, выход 10,3 *г* (неочищ.), т. кип. 70°/0,05 *мм*, и **VIII**, выход 10,7 *г*, т. пл. 150—160°/0,1 *мм*. Смесь 10,7 *г* **VIII** и 50 *мл* 10%-ного спирт. р-ра KOH кипятят 3 часа, продукт р-ции нагревают 2 часа при 150° в вакууме и перегоняют при 144—148°/0,1 *мм*. При добавлении эфира к дистиллату выпадает **X**, т. пл. 135—136° (из водн. CH_3OH). Из маточного р-ра выделяют **IX**, т. кип. 125—130°/0,03 *мм*. 500 *мг* **IX** нагревают 30 мин. при 70—75° с 5 *мл* 98—99%-ной HCOOH. После щел. гидролиза продукта р-ции и релактонизации получают **I**, т. пл. 138—140° (из петр. эф.). Л. Б.

43285. Сесквитерпеноиды. Часть V. Стереохимия трициклических производных кариофиллена. Эби, Бартон, Бергсталер, Линдси (Sesquiterpenoids. Part V. The stereochemistry of the tricyclic derivatives of caryophyllene. Aebi A., Barton D. H. R., Burgstahler A. W., Lindsey A. S.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4659—4665 (англ.)

Показано, что трициклич. гликоль, образующийся при кислотной гидратации окиси кариофиллена (**I**) (РЖХим, 1954, 35921), является клованд иолом-2β, 9α (**II**). При окислении **II** H_2CrO_4 ранее были получены 2-кето-9-оксиклован (**III**) и клова ндион-2,9 (**IV**). Окисление **II** или **IV** CrO_3 в CH_3COOH приводит к кетодикарбоновой к-те (**V**), т. пл. 230—231° (из петр. эф.), [α] *D*+7° (*c* 1,50). При действии на **V** SeO_2 в CH_3COOH образуется дикетокислота (**VI**), т. пл. 207° (из петр. эф.), [α] *D* — 37° (*c* 1,02), окисляющаяся щел. H_2O_2 в тетракарбоновую к-ту (**VII**), т. пл. 154° (разл.), [α] *D* — 16° (*c* 1,16); тетраметиловый эфир, т. пл. 61—62°, [α]*D*—32° (*c* 1,48). Пиролиз **VII** (260°, 6 час.) приводит к дикарбоновой кетокислоте (**VIII**), т. пл. 173—174°, [α]*D*+81° (*c* 1,19); диметиловый эфир **VIII**, т. пл. 88—89° (из петр. эф.), [α] *D* + 56° (*c* 4,50), 2,4-динитрофенилгидразон диметилового эфира **VIII**, т. пл. 168—169° (из C_6H_6 + + CH_3OH). **VIII** при плавлении не образует ангидрида. При окислении **VIII** сначала SeO_2, а затем H_2O_2 образуется тетракарбоновая к-та (**IX**), превращающаяся в *n*-цимол при дегидрировании над Pd/C (20 час., 300°). Следующие превращения доказывают, что **II** имеет

скелет клована (**X**). При окислении оксиметиленового производного **III** щел. H_2O_2 или ацетата **III** сначала SeO_2, затем H_2O_2 и последующем гидролизе образуется 9α-оксикловеновая к-та (**XI**), т. пл. 174—176° (разл.), [α]*D* + 2° (*c* 2,21; в сп.). Окисление **XI** CrO_3 в CH_3COOH (5 час., ~ 20°) приводит к 9-кетокловеновой к-те (**XII**), т. пл. 180° (разл.), [α]*D* + 21° (*c* 1,06), из которой при восстановлении по Кижнеру образуется кловеновая к-та (**XIII**), т. пл. 195—196° (разл.), [α]*D* + 36° (*c* 0,42). OH при $C_{(9)}$ в **II** расположен аксиально, что подтверждается большей скоростью окисления H_2CrO_4 **II** и **III** сравнительно с кловандиолом-2β, 9β и 2-кетоклованолом-9β (**XIV**) (имеющими экваториальный OH при $C_{(9)}$), и меньшей частотой связи C — OH **III** (1031 *см*$^{-1}$) сравнительно с **XIV** (1053 *см*$^{-1}$). У кариоланола-1 (**XVa**) (РЖХим, 1954, 23151) метиленовый мостик β-ориентирован, так как дегидратация **XVa** не приводит к кловену. Поэтому гликоль (**XVб**), побочно образующийся при получении **I**, не может быть промежуточным продуктом при образовании **II**. У **XVб** OH при $C_{(9)}$ занимает аксиальное β-положение, что подтверждается сравнением ИК-спектров **XVб** (1094 и 1050 *см*$^{-1}$) и кириоландиола-1,9α (образуется при восстановлении Na в C_3H-OH 9-оксо-кариоланола-1), т. пл. 162—163° (из хлф.-петр. эф.), [α]*D* — 5° (*c* 2,39), ИК-спектр 1094 и 1058 *см*$^{-1}$. Девятичленный цикл кариофиллена имеет *транс*-конфигурацию, поэтому эндоциклич. двойная связь должна лежать в плоскости перпендикулярной к плоскости четырехчленного цикла. Попытка осуществить перегруппировку **XVб** в **II** при действии разб. H_2SO_4 оказалась неудачной. [α] *D*, где не оговорено, определяли в $CHCl_3$. Часть IV см. РЖХим, 1955, 49005. В. Ч.

43286. Терпеноиды. XVI. Строение кохалевой кислоты — тритерпена, выделенного из кактусов. Частичное восстановление метилового эфира дикетоэхиноцистовой кислоты. Дьерасси, Томас, Монсаймер (Terpenoids. XVI. The constitution of the cactus triterpene cochalic acid. Partial reductions of methyl diketoechinocystate. Djerassi Carl, Thomas G. H., Monsimer H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3579—3582 (англ.)

Из кактуса *Myrtillocactus cochal* выделен новый тритерпен — кохалевая к-та (**I**), обладающая двумя гидроксильными группами, что подтверждается образованием диацетата **I** (**II**). Окисление метилового эфира **II** (**III**) SeO_2 приводит к метиловому эфиру диацетата дегидрокохалевой к-ты (**IV**), а окисление метилового эфира **I** (**V**) CrO_3 — к метиловому эфиру дикетоэхиноцистовой к-ты (**VI**). Таким образом, **I** отличается от эхиноцистовой к-ты только ориентацией гидроксильных групп при $C_{(3)}$ и $C_{(16)}$. При восстановлении **V** $LiAlH_4$ получен лонгиспиногенин (**VII**), а при восстановлении **V** по Розенмунду — гуммозогенин (**VIII**), откуда следует, что **I** является 16 β-оксиолеаноловой (16-эпиэхиноцистовой) к-той. Восстановление **VI** $NaBH_4$ приводит при 20° к метиловому эфиру 16-кетоолеаноловой к-ты (**IX**), а в более жестких условиях к метиловому эфиру эхиноцистовой к-ты (**X**). Восстановлением метилового эфира олеановой к-ты (**XI**) Li в жидком NH_3 получен метиловый эфир олеаноловой к-ты (**XII**); в тех же условиях **VI** дает норэхиноцистенолон (**XIII**).

I R=R′=(—OH)···H, R″=COOH; **II** R=R′=(—OOCCH$_3$)···H, R″=COOH; **III** R=R′=(—COOCH$_3$)···H, R″=COOCH$_3$; **V** R=R′=(—OH)···H, R″=COOCH$_3$; **VI** R=R′=O, R″=COOCH$_3$; **VII** R=R′=(—OH)···H, R″=CH$_2$OH; **VIII** R=R′=(—OH)···H, R″=CHO; **IX** R=(—OH)···H, R′=O, R″=COOCH$_3$; **X** R=(—OH)···H, R′=(—H)···OH, R″=COOCH$_3$; **XI** R=O, R′=H$_2$, R″=COOCH$_3$; **XII** R=(—OH)···H, R′=H$_2$, R″=COOCH$_3$; **XIII** R=(—OH)···H, R′=O, R″=COOCH$_3$.

816 *г* сухого в-ва кактуса *M. cochal* экстрагируют C_2H_5OH (3 дня) и омыляют спирт. р-ром конц. HCl (4 часа, 80°). Из кислотной фракции выделяют 2 *г* **I**, т. пл. 303—306° (из CH_3OH), [α] *D* + 58° (диоксан), метилированием которой CH_2N_2 получают **V**, т. пл. 192—194° (из эф.-C_6H_{14}). Ацетилирование **V** ($(CH_3CO)_2O$, пиридин, 100°, 2 часа) приводит к **III**, т. пл. 194—196° (из CH_3OH), [α] *D* + 58°, $\lambda_{макс}$ 5,80 μ. Кипячением 0,15 *г* **I** с CH_3COONa, лед. CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ (2 часа) синтезируют 0,175 *г* **II**, т. пл. 308—310° (из $CH_3OH+CHCl_3$), [α] *D* + 58°. Обработкой 0,15 *г* **III** SeO_2 в лед. CH_3COOH (120°, 2 часа) получают 80 *мг* **IV**, т. пл. 227—229° (из CH_3OH), [α] *D* — 140°. Окисление 0,3 *г* **V** с помощью CrO_3 в пиридине (0°, 20°, 18 час.) и хроматографирование на Al_2O_3 приводит к 0,145 *г* **VI**, т. пл. 170—172° (из CH_3OH), [α] *D* + 5°. При восстановлении $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (20°, 3 часа) 0,2 *г* **V** дают 0,14 *г* **VII**, т. пл. 247—249° (из ацетона), триацетат, т. пл. 224—226° [α] *D* + 71°. Кипячение 0,2 *г* **II** с SO_2Cl_2 в C_6H_6 (1,5 часа) приводит к хлорангидриду **II**, т. пл. 217—220°. Последний (из 0,475 *г* **II**) гидрируют с Pd/$BaSO_4$ (80—90°, 10 час.), продукт кипятят 1,5 часа с метанольным р-ром KOH и хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 0,05 *г* **VIII**, т. пл. 250—252° (из ацетона-C_6H_{14}) [α] *D* + 27°. Обработкой 205 *мг* **VI** $NaBH_4$ в CH_3OH (20°, 3,5 часа) синтезируют 130 *мг* **IX**, т. пл. 215—218° (из CH_3OH), [α] *D* — 4°, ацетат, т. пл. 202—204° (из CH_3OH-хлф.), [α] *D* — 6° (в диоксане). Из маточных р-ров выделяют 30 *мг* **X**. Когда 250 *мг* **VI** кипятят с $NaBH_4$ в CH_3OH и воде (16 час.), то после хроматографирования получают 36 *мг* **IX** и 124 *мг* **X**, т. пл. 213—214°. Восстановление 250 *мг* **XI** Li в жидк. NH_3 (5 мин.) и хроматографирование приводят к 104 *г* **XII**, т. пл. 196—198°. При аналогичной обработке 1 *г* **VI** дает 0,4 *г* **XIII**, т. пл. 223—225° (из $CH_3OH=CHCl_3$), [α] *D* — 94° (в диоксане), и 60 *мг* Δ^{12}-28-*нор*-17ξ,18β-олеанендиола-3β,16ξ, т. пл. 190—191° (из CH_3OH), [α] *D* + 34°. **XIII** (0,15 *г*) получают также при кипячении **IX** (из 0,5 *г* **VI**) с метанольным р-ром KOH (3 часа). Ацетилирование **XIII** [$(CH_3CO)_2O$, пиридин, 20 час, 25°] приводит к ацетату **XIII**, т. пл. 210—213° (из $CH_3OH+CHCl_3$), [α] *D* — 87°, —89° (в диоксане), [α] *D* определены в $CHCl_3$, исключения оговорены. Сообщение XV см. РЖХим, 1956, 13008. А. К.

43287. Химия кольца *C* в α-амирине. Кей, Физер, Физер (Chemistry of ring *C* in α-amyrin. Kaye Irving Allan, Fieser Mary, Fieser Louis F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5936—5939 (англ.)

Показано, что α-амирин (I) и его производные при действии O_3 или CH_3CO_3H дают 12, 13-окиси, легко изомеризующиеся в слабо кислых условиях в 12-кетоны с неустойчивой конфигурацией при $C_{(13)}$. Более жесткая кислотная обработка окисей или неустойчивых 12-кетонов приводит к образованию 12-кетонов с устойчивой конфигурацией при $C_{(13)}$. Исследованы различные р-ции полученных продуктов. Разработан метод отделения I от α-амирина (II), основанный на инертности бензоата I к действию SeO_2, в то время как бензоат II в тех же условиях дегидратируется в бензоат $\Delta^{11,13(18)}$-олеандиенола (III). 296 *г* неочищ. амирина, полученного из 2 *кг* смолы *Manila elemi* путем экстракции 85%-ным спиртом, бензоилируют и кристаллизацией выделяют мало растворимый бензоат II, выход 55,7 *г*, т. пл. 226—232°, [α] *D* + 98,2°. Остаток (326 *г*) разделяют пополам, каждую часть кипятят 1 час с 37,5 *г* SeO_2 в 2 *л* лед. CH_3COOH и 40 *мл* воды, затем порциями к горячему р-ру прибавляют 300 *г* CH_3COONa и кипятят еще 15 мин. Реакционную массу (от обеих порций) выливают в воду (10—12 *л*) и полученный продукт хроматографируют. Выделяют 102,7 *г* бензоата I, т. пл. 195,5—197,1°, [α] *D* + 97,1° (*c* 2,04), и 24,4 *г* III, т. пл. 250—251,5°, [α] *D* — 30,8° (*c* 1,77). При омылении или при восстановлении бензоата I с $LiAlH_4$ образуется I, выход 96—98%, т. пл. 174,5—176,6°, [α] *D* + 87,5° (*c* 1,93); трифторацетат (CF_3COOH, C_6H_6, 20°, 5 мин.), т. пл. 208,3—210,6°, [α] *D* + 72,7° (*c* 2,82). Трифторацетат I при действии оснований $(C_2H_5)_2N$ (20°) легко расщепляется, давая I. *n*-Толуолсульфонат I (*n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, пиридин, 25°, 12 час.), т. пл. 128,8—129,9°, [α] *D* + 70° (*c* 2,30); метансульфонат I, т. пл. 102,2—102,4°, [α] *D* + 67,0° (*c* 1,56). Р-р 258,1 *мг* бензоата I в CCl_4 обрабатывают 80 *мг* Br_2 (освещение), после исчезновения окраски р-ритель удаляют, остаток кипятят 22 часа с коллидином, получают 205 *мг* бензоата α-амирадиенола (бензоата $\Delta^{10,12}$-урсадиенола) (IV), т. пл. 171,5—173°. К р-ру 1 *г* IV в 30 *мл* 1,2-диметоксиэтана прибавляют 100 *мл* жидкого NH_3 и затем 1 *г* Li. После обработки и ацетилирования получают 0,675 *г* ацетата I, т. пл. 220—224°, [α] *D* + 79,7° (*c* 2,57). Пропускают O_2, содержащий 2% O_3, через р-р 37,9 *г* ацетата I в 197 *мл* CCl_4, получают 5 *г* ацетата окиси α-амирина (V), т. пл. 220—223°, [α] *D* + 63,9° (*c* 2,36). Аналогичным образом из α-амирена получена окись α-амирена (12,13-окись урсена) (VI), т. пл. 142—144°, [α] *D* + 69,4° (*c* 2,03). Р-р 32,8 *г* V в C_6H_6 обрабатывают 246 *г* кислой Al_2O_3 (12 час., 20°), получают 24,9 *г* 3 β-ацетата 12-кето-13-изоурсана (VIa), т. пл. 201—203°, [α] *D* + 124,3° (*c* 1,85). Аналогичным путем из VI получен 12-кето-13-изоурсан (VIб), [α] *D* + 131,2° (*c* 2,16). Полученные неустойчивые 12-кетоны при обработке конц. HCl в CH_3Cl+CH_3COOH изомеризуются в устойчивые 12-кетоны. Показано, что ацетат 12-кетоурсанола-3 (VII) не восстанавливается ни по Кижнеру, ни по Клемменсену. Р-р 13-эпимера VII (VIIa) в $(CH_3CO)_2O$ кипятят в присутствии CH_3COONa и получают енол диацетат α-амиранола (диацетат Δ^{12}-урсендиола-3β,12) (VIII), т. пл. 251,5—256,5°, [α] *D* + 64,2° (*c* 2,03). Смесь 2 *г* VIIa, 0,3 *г* *n*-$C_6H_4SO_3H$, 100 *мл* изопропенилацетата нагревают до 98° в течение 2 час. (с отгонкой легко кипящей фракции 10 *мл*), затем кипятят 17 час. и отгоняют еще 76 *мл* дистиллата. Получают диацетат Δ^{11}-урсендиола-3β,12 (IX), т. пл. 247—250°, [α] *D* + 85,9° (*c* 2,00), и диацетат Δ^{11}-13-изоурсендиола-3β,12 (X), т. пл. 169,5—173°, [α] *D* — 37,1° (*c* 2,12). При гидрировании IX или X с PtO_2 (спирт, 90°) получается смесь исходного продукта с устойчивым кетоацетатом. Р-р 200, 3 *мг* X в 1 *мл* CCl_4 обрабатывают р-ром Br_2 в CCl_4 (в темноте), оставляют смесь на 12 час., прибавляют 10 *мл* CH_3OH и опять оставляют на 26 час. в темноте. Получают ацетат 11 α-бром-12-кето-13-изоурсанола-3β, т. пл. 230,2—230,7° (разл.), [α] *D* + 145,5° (*c* 2,09; CCl_4). При бромировании IX в лед. CH_3COOH (отсутствие света, 1 моль Br_2, 20°) получен бромкетон, т. пл. 226—239°. При кристаллизации из ацетона последний легко теряет HBr и дает ацетат *изо*-α-амиренола (XI), т. пл. 265—271°, 290,5—293° (в вакууме), [α] *D* + 92,2° (*c* 1,87). XI образуется также с выходом 79,2% при бромировании на УФ-свету. VIII не реагирует с Br_2 в темноте. Смесь 255,9 *мг* VIII, Br и CCl_4 освещают УФ-светом, добавляют 40 *мл* CH_3OH и 4 *мл* CCl_4 и оставляют на 46 час. Получают диацетат-$\Delta^{9(11)12}$-урсадиендиола-3β,12 т. пл. 257—259,3°, 258,8—259,6° (в вакууме), [α] *D* + 260° (*c* 1,52). Смесь 0,5 *г* VIII и 0,5 *г* $LiAlH_4$ в эфире перемешивают 10 час, получают 380 *мг* Δ^{12}-урсендиола-3β, 12 (XII), т. пл. 181—183°, [α] *D* + 90,6° (*c* 2,86; бзл.). Аналогично из VII получают урсандиол-3β, 12α (XIII), т. пл. 258,4—259,2°, [α] *D* + 17,4 (*c* 2,19); ацетат (XIIIa), т. пл. 283,5—287,5°, [α] *D* + 30,3° (*c* 1,32). Из маточных р-ров получен урсандиол-3β, 12β (XIV), т. пл. 169,9—170,4°, [α] *D* + 10,2° (*c* 1,87). В условиях аналогичных получению XIIIa XIV дает диацетат, т. пл. 205,2—206,4°, [α] *D* — 1,2° (*c* 2,11). Если ацетилирование XIV вести 8 мин. при 100°, то получается смесь моно- и диацетата XIV, разделяемая хроматографированием. Моноацетат XIV, т. пл. 274,4—276,2°, [α] *D* + 17,8° (*c* 1,49). При восстановлении 1 *г* VIa $LiAlH_4$ в условиях аналогичных восстановлению VII получено 0,545 *г* 3, 12-диола (XV), т. пл. 191,6—192,8°, [α] *D* + 52,0° (*c* 2,03). XV получается также при восстановлении бензоата 12-кето-13-изоурсанола-3β. При ацетилировании XV ($(CH_3CO)_2O$-пиридин, 25 час., 20°) образуется смесь моноацетата (XVa) и диацетата (XVб), разделяемая хроматографированием: XVб, т. пл. 163—165,5°, [α] *D* + 49,7° (*c* 1,96), XVa, 234—236°, [α] *D* + 62,7° (*c* 2,13). С. А.

43288. Частичная деградация кольца А ланостенола. **Кертис, Шенфелд** (The partial degradation of ring A of lanostenol. Curtis R. G., Schoenfeld R.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 2, 258—262 (англ.)

Описана деградация кольца *А* ланостенола. Бромированием Δ^8-ланостенона-3 (I) или его енолацетата (II) получают 2-бром-$\Delta^{1,2}$-ланостадиенон-3 (III), гидролиз которого приводит к Δ^8-3-норланостенол-2-карбоновой-2 к-те (IV), выделенной только в одной стереоизомерной форме. Дегидратацией IV получают α-незамещ. $\Delta^{1,8}$-3-норланостадиенкарбоновую-2 к-ту (V), которую декарбоксилированием переводят в $\Delta^{1,8}$-3-норланостадиен (VI), превращая его окислением с OsO_4 в Δ^8-3-норланостендиол-1,2 (VII). Окисляя VII с HJO_4 получают с плохим выходом диальдегид, который выделяют в виде его диоксима (VIII). Обрабатывая IV с $Pb(OOC—CH_3)_4$ переводят к-ту в Δ^8-3-норланостенон-2 (IX) с мало реактивной α-метиленовой группой. Смесь 20 *г* I, 40 *мл* CH_3COCl и 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 4 часа, получают 16 *г* II; диморфен, т. пл. 105—107° и 114—115° (сп., этилацетат), $[\alpha]^{24}D$ + 125 (*c* 3; хлф.). Бромируют 2,5 *г* II в лед. CH_3COOH, выливают в воду и выделяют 2 *г* III, т. пл. 142° (из сп.), $[\alpha]^{24}D$ 19,8°

(с 3; хлф.). Аналогично из **I** также образуется **III**. При нагревании **III** с 20%-ным спирт. р-ром KOH образуется **IV**, т. пл. 278° (из CH_3COOH, этилацетат), $[\alpha]^{24}D$ 61,4° (с 3; хлф.). Гидролиз можно проводить без выделения **III**, тогда из 20 *г* **I** получают 10 *г* **IV**; ацетат **IV**, т. пл. 207—208°; метиловый эфир **IV**, т. пл. 114; метиловый эфир ацетата **IV**, т. пл. 158°. Дегидратируя 5 *г* **IV** в вакууме при 280° с колич. выходом получают **V**, т. пл. 284° (из CH_3OH + хлф., 1 : 1); метиловый эфир, т. пл. 146°. При нагревании 3,5 *г* **V** с 35 *мл* хинолина и 2 *г* CuO (инертная атмосфера, 3 часа, 230°) образуется **VI**, выход 1,5 *г*, т. пл. 106° (сп.). К р-ру 1,5 *г* **V** в сухом эфире (50 *мл*) и пиридине (30 *мл*) добавляют OsO_4 и оставляют на 6 суток. После удаления р-рителей остаток растворяют в 60 *мл* C_6H_6 и спирте (1 : 1), добавляют 6 *г* KOH, 6 *г* маннита и 15 *мл* воды и нагревают 6 час. Неочищ. **VII** хроматографируют на Al_2O_3, получают 1,32 *г* **VII**, т. пл. 143° (хлф.-CH_3OH). К р-ру 0,5 *г* **VII** в диоксане добавляют 0,25 *г* HJO_4 в 6,3 *мл* воды и оставляют на сутки в холодильнике; получают желеобразный продукт, который нагревают со спирт. р-ром ацетата NH_2OH. Выделяют 0,18 *г* **VIII**, т. пл. 170° (из CH_3OH). К суспензии 1,0 *г* **IV** в лед. CH_3COOH (50 *мл*) добавляют 2 *г* $Pb(OOCCH_3)_4$ и встряхивают 8 час. при $\sim 20°$. После хроматографирования получают **IX**, т. пл. 120° (из CH_3OH). Н. С.

43289. Опыты по синтезу стероидов. Сообщение VIII. Бухта, Вейдингер (Versuche zur Synthese von Steroiden. VIII. Mitteilung. Buchta Emil, Weidinger Hans), Liebigs Ann. Chem., 1955, **597**, № 2, 126—128 (нем.)

Р-цией *м*-$CH_3OC_6H_4CH_2CH_2MgBr$ (**I**) с 1-метил-2-бутирилциклопентеном-1 (**II**) синтезируют третичный спирт, который при перегонке дегидратируется в 1-*м*-анизил-3-(2′-метилциклопентен-1′-ил)-гексен-3 (**III**). При озонировании **III** выделяют C_2H_5COOH и 1-*м*-анизилнонантрион-3,4,8 (**IV**). Диеновая конденсация **III** с малеиновым ангидридом (**V**) приводит к 8-метил-4 β-(*м*-анизилэтил)-5-этил-5,6,7,8- тетрагидроиндандикарбоновой-6,7 к-те (**VI**). К смеси 200 *мл* CS_2 и 80 *г* $SnCl_4$ прибавляют по каплям (—10°—15°) смесь 25 *г* 1-метилциклопентена-1 и 28 *г* *н*-C_3H_7COCl, через 3 часа (0°) прибавляют лед и разб. HCl; извлеченный CS_2 продукт нагревают (180°, 3 часа) с 60 *г* $(CH_3)_2NC_6H_5$, получают **II**, выход 54%, т. кип. 98—100°/14 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон **II**, т. пл. 171—173° (из *н*-C_4H_9OH). Р-цией **I** и **II** в эфире синтезируют продукт, который после перегонки дает **III**, выход 37%, т. кип. 136—140°/0,02 *мм*. При озонировании **III** в CCl_4 выделяют C_2H_5COOH и **IV** в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 214—222° (из *н*-C_4H_9O-бутилацетата, 1 : 1). Нагревание (6 час., 80°) 1 *г* **III** с 3 *г* **V** приводит после омыления к **VI**, выход 57 *мг*, т. пл. 92—95° (из водн. CH_3COOH). Сообщение VII см. Liebigs Ann. Chem., 1952, **576**, 7. Г. С.

43290. Стероиды латекса *Chondrilla juncea*. I. Солер, Камбронеро (Esteroides en el latex de la «Chondrilla juncea» I. Soler A., Cambronero J.), An. Real soc. española fís. y quím., 1954, **1350**, № 9—10, 747—758 (исп.)

Выделенный из латекса *Chondrilla juncea* стерин $C_{29}H_{40}O$, названный авторами хундристерином (**I**), имеет константы, отличные от ранее приведенных (Gómez J. Algunas productos naturales que contienen esterinas. Madrid, Fac. de Farmacia, Univ. de Madrid, 1936). **I** дает характерные для стероидов цветные р-ции и содержит одну двойную связь, что следует из результатов окисления **I** и его ацетата надбензойной к-той в $CHCl_3$. При окислении **I** изопропилатом Al или CuO образуется кетон хундристенон (**II**), который, судя по потенциалу полуволны, близкому к потенциалу Δ^4-холестенона, и УФ-спектру, содержит этиленовую связь, сопряженную с CO-группой. 1 *кг* латекса, очищ. кипячением с водой, а затем с 20—30%-ной щелочью, нагревают 4 часа с 4 *л* 5%-ного спирт. р-ра KOH; из отделившейся массы после трех экстракций спиртом получено 200 *г* смолы и 300 *г* порошка, из которого после 12—13 кристаллизаций выделен чистый **I**, т. пл. 215,5—216,5° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ + 82,3° (с 4,57; хлф.), дающий цветные р-ции с H_2SO_4, с реактивами Сальковского, Либермана и Келлера-Килиани; ацетат, т. пл. 234—236° (из ацетона и этилацетата), $[\alpha]^{17}D$ + 85,5° (с 1,33; хлф.); бензоат, т. пл. 270—271° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ + 56° (с 1; хлф.); кислый фталат, т. пл. 212—214° (из сп.-эф.). При использовании предварительной горячей экстракции спиртом с последующим омылением р-ром KOH выделен загрязненный **I** с т. пл. 192—199°. 0,4 *г* **I** кипятили с 8 *мл* 25%-ного р-ра изопропилата Al в толуоле и 8 *мл* циклогексанона и получили 0,1 *г* **II**, т. пл. 182—184° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ + 66,7° (с 3,4; хлф.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 242 *мμ*, потенциал полуволны 0,630 (сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 247—248° (из этилацетата); *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 178° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. 188° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 235—237° (из сп.-этилацетата, 2 : 1). При нагревании с CuO (340°, 15 мин.) 2 *г* **I** дают 0,4 *г* **II**. Л. П.

43291. Синтез производных гомохолана и биснорстерохолана из дезоксихолевой кислоты. Такума (The synthesis of homocholane and bisnorsterocholane derivatives from desoxycholic acid. Takuma Tunezi), Proc. Japan, Acad., 1955, **31**, № 3, 175—179 (англ.)

Описано получение гомохоландиола-3,12 (**I**), гомохолантриола-3,12,24 (**II**) и биснорстерохолантриола-3, 12,24 (**III**). Р-р 8 *г* уксуснохолеиновой к-ты в 10 *мл* $HCONH_2$ нагревают 5 час. при 170—200°. Получен амид дезоксихолевой к-ты (**IV**) т. пл. 187°. Этим же путем из холевой, гиодезоксихолевой, урсодезоксихолевой и хенодезоксихолевой к-т получены амиды с т. пл. 165°, 266—268°, 125° и 205°, соответственно. Смесь 5 *г* **IV**, 30 *мл* пиридина, 25 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 28 час. при 100° и получают ацетиламид диацетата дезоксихолевой к-ты (**V**) т. пл. 179°. Р-р 2 *г* **V** в 50 *мл* C_6H_6 смешивают с CH_3MgJ (из 1,7 *г* Mg, 10 *г* CH_3J и 30 *мл* эфира) и кипятят 5 час. После обычной обработки и отгонки эфира остаток растворяют в 10%-ном спирт. р-ре KOH, кипятят 2 часа и получают дезоксихолилметилкетон (**VI**), масло, семикарбазон (**VIa**), т. пл. 214—215°. 1,5 *г* **VIa** в 30 *мл* спирта восстанавливают по Кижнеру-Вольфу и получают **I**, т. пл. 218—219°. При окислении **I** с CrO_3 в CH_3COOH получается гомохоландион-3,12. Смесь 6 *г* **VIa**, 50 *мл* ацетона, 5 *мл* 1%-ной HCl нагревают при 100° и получают обратно **VI**. Последний растворяют в 60 *мл* абс. спирта, к р-ру прибавляют порциями 5 *г* Na, нагревают смесь при 160—180° до исчезновения Na и после обработки получают **II** в виде масла. Р-р **II** в 30 *мл* CH_3COOH окисляют 10 *мл* 20%-ного р-ра CrO_3 в CH_3COOH и получают 0,25 *г* гомохолантриона-3, 12, 24, т. пл. 125—126°, триоксим, т. пл. 148—149°. Смесь 4 *г* **V**, 50 *мл* C_6H_6 и C_2H_5MgJ (из 3,5 *г* Mg, 22 *г* C_2H_5J и 50 *мл* эфира) кипятят 5 час. После обычной обработки и удаления эфира остаток кипятят 2 часа с 100 *мл* 10%-ного спирт. р-ра KOH и получают дезоксихолилэтилкетон (**VII**), семикарбазон (**VIIa**) также масло. Смесь 1,7 *г* **VIIa** и C_2H_5ONa (из 30 *мл* абс. спирта и 1,5 *г* Na) нагревают в автоклаве при 160—180° 6 час. и получают биснорстерохоландиол-3,12, т. пл. 97°. Из **VIIa** обычным способом выделен **VII** и последний восстановлен Na в спирте в **III**, т. пл. 79—80°. С. А.

43292. **Спектры поглощения кетонов. Часть II. Конфигурация некоторых бромпроизводных ацетата холестанол-3β-6-кетохолестанола. Спектры поглощения α-кетолов. Куксон, Дандегаонкер** (Absorption spectra of ketones. Part II. The configuration of some brome-derivatives of 6-oxocholestanyl acetate. Absorption spectra of α-ketols. Cookson R. C., Dandegaonker S. H.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 352—355 (англ.)

Ацетолизом диацетата 5α,7α-дибромхолестанол-3β-она-6 (I) получен диацетат 7β-бромхолестандиол-3β,5α-она-6 (II), а его изомеризацией 7α-эпимер II (III). Сняты УФ-спектры в спирт. р-рах для ацетата холестанол-3β-она-6 (IV), 5α,7α-дибром-IV, 5α,7β-дибром-IV, 5α-окси-IV, 7α-бром-5α-окси-IV, диацетата холестандиол-3β,5α-она-6 (V); 7β-бром-V, 7α-бром-V, холестанона-2 (VI), 3α-хлор-IV, 3α-бром-IV, холестанона-3; 2β-хлорхолестанона-3, метилового эфира 3α-ацетокси-11-кетохолановой к-ты, цевагенина и ортоуксусного эфира его диацетата, метилового эфира 3β-ацетоксиолеан-28-овой к-ты. На основе полученных результатов и данных других авторов по аналогичным соединениям (Baar и др., J. Chem. Soc., 1938, 334; РЖХим, 1955, 52035) установлено, что введение OH- или $OCOCH_3$-группы в α-положение к CO-группе в циклогексановом кольце вызывают смешение максимума, как и при введении галоида. Экваториальная OH-группа обусловливает смешение на 12 *мμ* в сторону коротких волн, полюсная OH-группа на 15—23 *мμ* в сторону длинных волн. Для $OCOCH_3$-групп значения 5 и 7—11 *мμ* соответственно. Этерификация карбоксила ацилирование OH в отдаленной части молекулы не влияет на спектр поглощения 34 *мμ*. Смещение полосы поглощения позволяет судить о конфигурациях молекул; так авторы считают, что цевагенин является экваториальным α-кетолом. Смесь 1,11 *г* I, 2,2 *г* CH_3COOK и 100 *мл* CH_3COOH нагревают при 100°, 7 часов, после обычной обработки получают II, выход 248 *мг*, т. пл. 198—199°. Восстановление II с Zn в CH_3COOH получен известный диацетат холестандиол-3β,5α-она-6. т. пл. 170—171°. Р-р 55 *мг* II в 15 *мл* CH_3COOH содержашей 5% HBr (5%) выдерживают 40 час. при 20° получают III, выход 25 *мг*, т. пл. 201—202°. Часть I, см. РЖХим, 1955, 5160. Е. П.

43293. **Спектры поглощения кетонов. Часть III. Более длинноволновая полоса α,β-ненасыщенных кетонов. Куксон, Дандегаонкер** (Absorption spectra of ketones. Part III. The long-wavelength band of α,β-unsaturated ketones. k Cookson R. C., Dandegaonker S. H.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1651—1654 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения следующих αβ-ненасыщ. кетонов в *н*-гексане: ацетат $\Delta^{8(14)}$-холестенол-3β-она-15, *транс*-$\Delta^{3,6}$-гексагидро-10-метил-2-кетонафталина Δ^1-холестенона-3, $\Delta^{1,12}$β-амирадиенона-3, Δ^2-холестенона-1, 2-метил-Δ^1-циклогексанона-3, изофорона, Δ^4-холестенона-3, $\Delta^{4,9(11),16}$-*D*-гомоандростатриенона-3, Δ^5-холестенона-7, ацетата Δ^5-холестенол-3β-она-7, ацетата Δ^5-ланостенол-3β-она-7, ацетата $\Delta^{7,22}$-эргостадиенол-3β-она-6, ацетата $\Delta^{9(11)}$-23-бром-5α,22α-спиростенол-3β-она-12, ацетата 11-кето-β-амирина, ацетата 11-кето-18-*изо*-β-амирина, ацетата 11-кето-α-амирина, 1,14-диметил-2,8-дикето-$\Delta^{1(11)}$-додекагидрофантрена, $\Delta^{1(11)}$-додекагидро-1,14-диметил-6β, 7β-изопропилидендиоксифенантрена, ацетата $\Delta^{8(9),22}$-эргостадиенол-3β-она-7, ацетата $\Delta_{8(9),22}$ эргостадиенол-3β-она-11-метилового эфира 3β-ацетокси-4,4,14α-триметил-11-кето-$\Delta^{8(9)}$-холеновой к-ты, ацетата $\Delta^{8(14)}$-холестенол-3β-она-7, метилового эфира 3β-ацетокси-19-кето-$\Delta^{13(18)}$-олеанен-28-овой к-ты, ацетата $\Delta^{8(14)}$-холестенол-3β-она-15 и 22α,5α-*С*-нор-*D*-гомо-$\Delta^{13(17a)}$-спиростенол-3β-она-11. В циклогексенонах введение одного α- или β-алкильного заместителя производит смещение максимума полосы поглощения в сторону меньших длин волн на 6 *мμ*, а двух таких заместителей — на 20 *мμ*. Этот факт может быть использован для определения степени алкилирования двойной связи в циклогексенонах, имеющих хромофоры в центральном кольце полициклич. системы. Приведены колебательные структуры полос поглощения. Е. П.

43294. **Исследование желчных кислот. Сообщение I. О характеристике и физических константах дезоксихолевой кислоты. Корбеллини, Натанзон** (Ricerche sugli acidi biliari. Nota I. Sulle caratteristiche e sulle costanti fisiche dell'acido desossicolico. Corbellini Arnaldo, Nathansohn Giangiacomo), Gazz. chim., ital., 1955, 85, № 9—10, 1039—1042 (итал.)

В связи с разноречивыми данными по т-ре плавления дезоксихолевой к-ты (I) (Gauthier Nguyen Hauu Quy, Ann. Pharmac. France, 1947, 5, 556 Reichstein, Sorkin, Helv. chim. acta, 1942, 25, 797) из смеси желчных к-т, полученных омылением связанных к-т, содержащихся в бычьей желчи, после отделения большей части холевой к-ты, I выделена в виде комплекса с ксилолом. При кипячении последнего с лед. CH_3COOH образовалась ацетохолеиновая к-та (II) (1 моль I связан с 1 молем CH_3COOH). Гидролиз II кипящим разб. NaOH привел к I с т. пл. 176—177°, что совпадает с данными Рейхштейна. I с т. пл. 176—177° получена также перекристаллизацией продажного образца I с т. пл. 166—168° из бутанона и 70%-ного спирта. Продажный образец I с т. пл. 162—181° после кристаллизации из 70%-ного спирта имел т. пл. 189—190°, что совпадает с данными Готье. При очистке этого образца I через II получена I с т. пл. 176—177°. На основе этих результатов авторы заключают, что т. пл. 176—177° является истинной т-рой плавления I, в то время как т. пл. 189—190° представляет собой т-ру плавления I, ассоциированной, повидимому, с жирными к-тами. Л. Я.

43295. **Исследование способов получения диэтилстильбэстрола. Донгорози, Кыржа** (Studiul metodelor de preparare a dietilstilboestrolului. Dongorozi S., Cîrja M.), Rev. chim., 1955, 6, № 11, 599—608 (рум.; рез. русс.)

Дан обзор способов получения диэтилстильбэстрола (I). Наиболее легкоосуществимым в промышленных масштабах представляется следующий путь: восстановление *п*-оксипропиофенона (II) в 3,4-ди-(*п*-оксифенил)-гександиол-3,4 (III), перегруппировка III в 4,4-ди-(*п*-оксифенил)-гексанон-3 (IV), восстановление IV в 4,4-ди-(*п*-оксифенил)-гексанол-3 (V), дегидратация V в I. К 100 *г* 12,5%-ного р-ра NaOH добавляют 25 *г* II, затем при 20—25° (4 часа) 175 *г* 3%-ной амальгамы Na, нагревают 1 час при 55—60°, полученную взвесь после отделения ртути добавляют к 40 *мл* лед. CH_3COOH при 80°, получают 21,4—22,2 *г* III. Смесь 21,75 *г* III, 32,62 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 100 *мл* лед. CH_3COOH и 4—5 капель конц. H_2SO_4, кипятят 1 час, отгоняют CH_3COOH, добавляют 200 *г* льда, получают 23,4—24,2 *г* диацетата IV (VI), т. пл. 72—75°. К р-ру 23,8 *г* VI в 238 *мл* бутилового спирта добавляют (3 часа) 17,8 *г* Na, кипятят 1 час, добавляют 350 *мл* воды, отгоняют 370 *мл* жидкости при 91—100°, остаток осветляют 5 *г* угля, добавляют 47 *мл* лед. CH_3COOH, полученный неочищ. V растворяют в 100 *мл* ацетона, добавляют за (50—60 мин.) 150 *мл* конц. HCl при 15—20°, выдерживают 24 часа, получают I, т. пл. 168—170° (из бзл., осветление углем). Библ. 24 назв. Г. В.

43296. Синтетические эстрогены. **Мартен, Стоффен-Тома** (Oestrogènes de synthèse. Martin R. H., Stoffyn-Thomas Anne), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 7—8, 352—366 (франц.)

Синтезированы производные стильбэстрола, содержащие карбоксильную группу в алифатич. цепи. Видоизмененным методом Сильвермена и Богерта (Silverman M., Bogert M. T., J. Organ. Chem., 1946, **11**, 34) получен этиловый эфир (**I**) 3,4-ди-*n*-метоксифенил-3-оксигексановой к-ты (**II**), дегидратированный в этиловый эфир (**III**) 3,4-ди-*n*-метоксифенилгексен-3-овой к-ты (**IV**). Последняя получена также омылением и дегидратацией ($SOCl_2$ в пиридине) метилового эфира **II** (**V**), синтезированного конденсацией этилдезоксианизоина (**VI**) с $BrCH_2COOCH_3$ по Реформатскому. При действии на **V** CH_3COCl и затем спирт. KOH образуется изомер **IV** (**IVa**), превращающийся при кипячении с KOH в среде $C_6H_5CH_2OH$ в **IV**. Осуществить деметилирование **IVa** не удалось. При нагревании со спирт. р-ром KOH при 200—210° **IVa** декарбоксилируется и деметилируется с образованием метилэтилстильбэстрола (**VII**). Диметиловый эфир **VII** синтезирован также гидролизом **V** спирт. р-ром KOH и последующим декарбоксилированием с HCOOH. Обработка **IVa** спирт. KOH при 174° приводит к простому монометиловому эфиру (**VIII**) 3,4-ди-*n*-оксифенилгексен-3-овой к-ты (**IX**), превращенному в **VII** нагреванием со спирт. KOH при 190°. Дибензоат метилового эфира 3,4-ди-*n*-оксифенил-3-оксигексановой к-ты (**X**), полученный конденсацией дибензоата *n*-оксиэтилдезоксибензоина (**XI**) с $BrCH_2COOCH_3$ по Реформатскому, дегидратируется при действии CH_3COCl в дибензоат метилового эфира **IX** (**XII**). Действием C_2H_5Li на стильбен (**XIII**) и обработкой Li-органич. комплекса CO_2 синтезирована 2,3-дифенилпентановая к-та (**XIV**). Попытка осуществить аналогичную р-цию с диметоксистильбеном не дала положительных результатов. При конденсации **VI** с $CH_3CHBrCOOCH_3$ и последующей дегидратации и гидролизе не удалось получить кристаллич. продуктов. Р-р 20 *г* **VI** в 220 *мл* смеси эфир-C_6H_6 (1 : 1), 33 *г* Zn 1 *г* J_2 и 45 *мл* $BrCH_2COOC_2H_5$ (**XV**) кипятят 2 часа (через 2 часа добавляют еще 13,5 *г* Zn и 45 *мл* **XV**), добавляют 350 *мл* спирт. р-ра CH_3COOH (1 : 1), воду и после обработки выделяют **I**, выход 10,0—10,5 *г*, т. пл. 86—87° (из CH_3OH). 5 *г* **I** и 7 *г* CH_3COCl кипятят 3 часа на водяной бане. После обычной обработки получают **III**, т. кип. 205—207°/0,9 *мм*. Гидролиз **III** (20%-ный водн. р-р NaOH, затем обработка спирт. р-ром KOH) приводит к **IV**, т. пл. 143—145° (из сп.). В условиях синтеза **I** 66 *г* **VI** и 98 *мл* $BrCH_2 \cdot COOCH_3$ дают **V**, выход 67%, т. пл. 96—98° (из сп.). Кипятят (3 часа) смесь 1 *г* **V**, 2 *г* KOH, 1 *мл* воды и 20 *мл* CH_3OH. Кипячение кислого продукта р-ции (0,2 *г*) 4 часа с 20 *мл* 85%-ной HCOOH приводит к диметиловому эфиру **VII**, т. пл. 88—89° (из сп.). 1 *г* **V** обрабатывают при 0° пиридином (9 *г*) и $SOCl_2$ (10 *г*), смесь выдерживают 12 час. в холодильнике, продукт р-ции кипятят 3 часа с 10 *мл* спирт. р-ра KOH и после обработки выделяют **IV**, выход 0,2 *г*. Смесь 60 *г* **V** и 89 *г* CH_3COCl кипятят 4 часа, продукт р-ции кипятят с р-ром 48 *г* KOH в 24 *мл* воды и 480 *мл* спирта. После обычной обработки получают **IVa** выход 22 *г*, т. пл. 109—110° (из сп.). 1 *г* **VIa** нагревают 24 часа в автоклаве с р-ром 3,5 *г* KOH в 30 *мл* спирта, разбавляют водой, спирт отгоняют в вакууме, остаток подкисляют, осадок экстрагируют эфиром, а эфир. р-р водн. р-ром Na_2CO_3. Из эфирного экстракта выделяют **VII**, т. пл. 173—174°; дибензоат, т. пл. 212—215°. Из водно-щел. р-ра после подкисления и гидролиза получают дополнительно **VII** и **IX**, т. пл. 237—239° (из CH_3COOH). При проведении гидролиза в тех же условиях, но при 174° получают **VIII**, выход 3 *г*, т. пл. 165—167° (из бзл.). 15 *г* **XI** и 10 *мл* $BrCH_2COOCH_3$ кипятят 2 часа в 60 *мл* C_6H_6 и 30 *мл* эфира в присутствии 9 *г* Zn, через 2 часа добавляют 9 *г* Zn и 10 *мл* $BrCH_2COOCH_3$, кипятят 5 час. и после обработки выделяют **X**, т. пл. 206—207° (из сп.). Кипячение (2 часа) р-ра 1,4 *г* **X** в 5 *мл* CH_3COCl приводит к **XII**, выход 5 *г*, т. пл. 196—197° (из сп.). При кипячении (4 часа) со спирт. р-ром KOH **XII** дает неидентифицированное в-во, т. пл. 161—163° (из бзл.). 2 *г* **XIII** в 40 *мл* эфира добавляют к р-ру C_2H_5Li (из 0,8 *г* Li), смесь выдерживают 12 час. в атмосфере N_2, разлагают твердой CO_2 и выделяют **XIV**, т. пл. 156°.

Л. Б.

43297. Стероиды. LXVII. Декарбоксилирование ненасыщенных стероидных кислот. Синтез 17-эпитестостерона и 17-метилэпитестостерона. **Зондхеймер, Мансера, Уркиса, Розенкранц** (Steroids. LXVII. The decarboxylation of unsaturated steroidal acids. Synthesis of 17-epitestosterone and of 17-methylepitestosterone. Sondheimer Franz, Mancera O., Urquiza M., Rosenkranz G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4145—4149 (англ.)

Описан синтез 17-эпитестостерона (**I**) и 17-метилэпитестостерона (**II**). При ацетолизе тозилата тестостерона (**III**) с последующим омылением **I** образуется лишь в качестве побочного продукта; главным продуктом является 18-нор-17-метил-$\Delta^{4,17(18)}$-андростадиенон-3 (**IV**). По другому методу 3β-окси-$\Delta^{5,16}$-этиадиеновую к-ту (**V**) декарбоксилируют в кипящем хинолине в присутствии хромита Cu в $\Delta^{5,16}$-андростадиенол-3β (**VI**). Гидрированием **VI** над Pt в CH_3COOH приготовляют андростанол-3β (**VII**). Окислением по Оппенауэру **VI** переводят в $\Delta^{4,16}$-андростадиенон-3 (**VIII**), который при обработке надбензойной к-той дает 16α, 17α-оксидо-Δ^{4}-андростенон-3 (**IX**). Восстановление **IX** $LiAlH_4$ приводит к Δ^{4}-андростендиолу-3β,17α (**X**), содержащему небольшое кол-во 17β-эпимера (**XI**). Окислением смеси **X** и **XI** MnO_2 получают **I**. Ацетат 17-бром-21-иод-Δ^{5}-прегненон-20-ола-3 (**XII**) при обработке KOH в CH_3OH дает $\Delta^{5,17(20)}$-прегнадиенол-3β-оновую-21 к-ту (**XIII**). Декарбоксилирование **XIII**, приводит к 17-метилен-Δ^{5}-андростенолу-3β (**XIV**). Окислением по Оппенауэру **XIV** превращают в 17-метилен-Δ^{4}-андростенон-3 (**XV**). Последний при гидроксилировании с OsO_4 дает 17-оксиметил-Δ^{4}-андростенол-17α-он-3 (**XVI**), а при окислении надбензойной к-той переходит в 17α,20-эпоксидопроизводное **XV** (**XVII**). Обработкой **XVI** $Pb(OCO\ CH_3)_4$ получают Δ^{4}-андростендион-3,17 (**XVIII**). Восстановление **XVII** $LiAH_4$ приводит к смеси 17β-метил-Δ^{4}-андростендиола-3β,17α (**XIX**) и его 3α-эпимера (**XX**), которую окисляют MnO_2 до **II**. Тестостерон (15 *г*) выдерживают 15 час. при 20° с пиридином (60 *мг*) и *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (15 *г*) и получают **III**, выход 92,5%, т. пл. 163—168°. Р-р 10 *г* **III** в 200 *мл* лед. CH_3COOH кипятят (24 часа) с 10 *г* KOH. После разбавления водой эфиром извлекают смесь, из которой выделяют 0,75 *г* **IV**, т. пл. 113—114° (возг.; из пентана-эф.), $[\alpha]^{20}D$ + 84°. Жидкий остаток омыляют KOH в водн. CH_3OH и хроматографируют на Al_2O_3. Смесью гексан-C_6H_6 (4 : 1) сначала вымывают 0,52 *г* **IV**. Последующие фракции объединяют и хроматографируют вновь. C_6H_6-эфиром (1 : 4) выделяют **I**, выход 0,31 *г*, т. пл. 220—222° (из хлф.-гексана). Р-р 10 *г* **V** в 100 *мл* хинолина кипятят (4 часа) с 1 *г* $Cu(CrO_2)_2$ и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Эфиром-C_6H_6 (4 : 1) извлекают **VI**, выход 67,5%, т. пл. 140—141° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{20}D$ — 68°. Гидрирование **VI** над Pt в CH_3COOH приводит к **VII**, т. пл. 148—150° (из ацетона-пентана), $[\alpha]^{20}D$ — 3°. **VI** (10 *г*) окисляют Al-изопропилатом (5 *г*) в толуоле в присутствии циклогекса-

нона (кипячение 1 час) до **VIII**, выход 86%, т. пл. 133—134° (из хлф.-гексана), $[\alpha]^{20}D + 121°$. Окислением **VIII** надбензойной к-той получают **IX**, выход 75%, т. пл. 208—209°, $[\alpha]^{20}D + 115°$. Восстановление **IX** (6 *г*) $LiAlH_4$ (6 *г*) в тетрагидрофуране (кипячение 2 часа) приводит к смеси **X** и **XI**, которую окисляют (20°, 36 час.) MnO_2 в $CHCl_3$. Продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-эфир (4 : 1) вымывают **I**, выход 68%, $[\alpha]^{20}D + 69°$ (в сп.), +86° (в хлф.); ацетат, т. пл. 114—115° (из ацетона-гексана). Р-р 50 *г* **XII** в 2 *л* CH_3OH кипятят (2 часа) с 100 *г* КОН. После обычной обработки выделяют **XIII**, выход 84%, т. пл. 252—254° (из хлф.-гексана). 30 *г* **XIII** декарбоксилируют аналогично **V**. Получают **XIV**, выход 85%, т. пл. 133—134° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{20}D - 65°$. Окисление **XIV** (10 *г*) Al-изопропилатом (5 *г*) в толуоле в присутствии циклогексанона (кипячение 1 час) приводит к **XV**, выход 79%, т. пл. 134—135° (из ацетона-пентана), $[\alpha]^{20}D + 124°$ (сп.), +131° (хлф.). 0,6 *г* **XV** обрабатывают (12 час., 20°) 0,64 *г* OsO_4 в 20 *мл* эфира, содержащего следы пиридина. После обработки выделяют **XVI**, выход 0,23 *г*, т. пл. 234—236° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D + 57°$. 0,1 *г* **XVI** обрабатывают (24 часа, 20°) $Pb(OCOCH_3)_4$ в лед. CH_3COOH. Выделяют масло, которое хроматографируют на Al_2O_3. С помощью C_6H_6 вымывают **XVIII**, т. пл. 168—171° (из эф.). Окислением (18 час., 20°) **XV** (15 *г*) надбензойной к-той (6,55 *г*) в $CHCl_3$ синтезируют в-во, которое очищают на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-гексан (4 : 1) и C_6H_6 извлекают **XVII**, выход 62%, т. пл. 189—191° (из ацетона или CH_3OH), $[\alpha]^{20}D + 112°$. Восстановлением **XVII** (5 *г*) $LiAlH_4$ (5 *г*) в тетрагидрофуране (кипячение 30 мин.) приготовляют смесь **XIX** и **XX**, которую окисляют MnO_2 (20°, 16 час.). Продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-эфир (3 : 2) вымывают **II**, выход 64%, т. пл. 181—182° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{20}D + 68°$ (в сп.), + 82° (хлф.). $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$, исключения оговорены. Сообщение LXVI см. РЖХим, 1956, 32593. Г. С.

43298. Стероиды. LXVIII. 17-этилэпитестостерон. Батрес, Розенкранц, Зондхеймер (Steroids. LXVIII. 17-ethylepitestosterone. Batres E., Rosenkranz G., Sondheimer Franz), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4155—4156 (англ.)

Окислением $\Delta^{4,17}$-прегнадиенона-3 (**I**) надбензойной к-той получено 17α,20-оксидопроизводное **I** (**II**), образовавшее при восстановлении $LiAlH_4$ и последующем окислении MnO_2 17-этилэпитестостерон (**III**). 2 *г* **I** окисляют 0,9 *экв* надбензойной к-ты в $CHCl_3$ (20°, 12 час.) и после обработки выделяют **II**, выход 61%, т. пл. 184—185° (из эф.-гексана), $[\alpha]^{20}D + 110°$ (хлф.). Р-р 0,7 *г* **II** в 90 *мл* диоксана прибавляют постепенно к р-ру 1 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира. После отгонки эфира смесь кипятят 8 час., продукт р-ции окисляют (32 часа) 7 *г* MnO_2 в 60 *мл* $CHCl_3$, получают **III**, выход 72%, т. пл. 152—153° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{20}D + 81°$ (хлф.). Г. С.

43299. Гидроксилирование Δ^{16}-прегненонов-20. I. Окисление Δ^{16}-прегненонов-20 перманганатом. Кули, Эллис, Хартли, Петров (Hydroxylation of pregn-16-en-20-ones. Part I. Permanganate oxidation of pregn-16-en-20-ones. Cooley George, Ellis Bernard, Hartley Frank, Petrow Vladimir), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4373—4377 (англ.)

Описано окисление производных Δ^{16}-прегненона-20 с $KMnO_4$ в соответствующие 16α,17α-диоксипрегнаноны-20. Окисление ацетата $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-она-20 (**I**) $KMnO_4$ в ацетоне в присутствии CH_3COOH приводит к 3-ацетату (**II**) Δ^5-прегнентриол-3β,16α,17α-она-20 (**III**), образующему с ацетоном в присутствии HCl ацетат (**IV**) Δ^5-16α,17α-изопропилидендиоксипрегненол-3β-она-20 (**V**), чем доказана конфигурация гликольной группировки в **III**. 3,16-диацетат **III** (**VI**) при гидрировании дает 3,16-диацетат (**VII**) аллопрегнантриол-3β, 16α, 17α-она-20 (**VIII**), полученный также окислением $KMnO_4$ ацетата Δ^{16}-аллопрегненол-3β-она-20 (**IX**) и ацетилированием образовавшегося при этом 3-ацетата **VIII** (**X**). Окисление **VII** CrO_3 в CH_3COOH приводит к известному диацетату андростандиол-3β,16α-она-17 (**XI**), чем доказано строение кольца *D* и α-ориентация 16-ОН-группы в **VIII**. При восстановлении **VI** $NaBH_4$ и окислительном расщеплении образующегося при этом 17,20-гликоля посредством HJO_4 получают диацетат Δ^5-андростендиол-3β,16α-она-17 (**XII**). Аналогично из 3,16-диацетата Δ^5-прегнентриол-3β, 16β, 17α-она-20 (**XIII**) синтезируют 16β-эпимер **XII** (**XIV**). Под влиянием КОН в CH_3OH **XII** и **XIV** перегруппировываются в 3,17-диацетат Δ^5-андростендиол-3β, 17β-она-16 (**XV**). $\Delta^{4,16}$-прегнадиендиол-3,20 (**XVI**) дает при окислении с $KMnO_4$ Δ^4-прегнендиол-16α,17α-дион-3,20 (**XVII**), 16-моноацетат которого с ацетоном образует Δ^4-16,17α-изопропилидендиоксипрегнендион-3,20 (**XVIII**), полученный также окислением **V** по Оппенауэру. Р-р 18 *г* $KMnO_4$ в 1,05 *л* 85%-ного водн. ацетона добавляют (45 мин., 0°) к 40 *г* **I** в 1,2 *л* ацетона, содержащего 8 *мл* CH_3COOH. Избыток $KMnO_4$ восстанавливают SO_2 и после обработки получают **II**, выход 8 *г*, т. пл. 210—212° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D - 65°$ (*c* 1,37). Аналогично из 3,5 *г* **IX** синтезируют **X**, выход 1,75 *г*, т. пл. 222° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21}D + 3°$ (*c* 0,76), а из 20 *г* **XVI** получают **XVII**, выход 7,3 *г*, т. пл. 225° (из сп.-CH_2Cl_2), $[\alpha]^{22}D + 95°$ (*c* 0,81), $\lambda_{макс}$ 240 *мμ* (ε 16 600); 16-моноацетат, т. пл. 176—177°, $[\alpha]^{20}D + 49°$ (*c* 1,25). Смесь 350 *мг* **II**, 20 *мл* ацетона и 2 капли конц. HCl кипятят 2 мин. и выдерживают 12 час. при 20°. При разбавлении водой выпадает **IV**, выход 300 *мг*, т. пл. 175°, $[\alpha]^{21}D - 18°$ (*c* 0,75). Ацетилирование **II** в пиридине (100°, 30 мин.) приводит к **VI**, т. пл. 214—215° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D - 74°$ (*c* 1,02). 810 *мг* **VI** гидрируют в этилацетате с 50 *мг* PtO_2 в присутствии $HClO_4$ до **VII**, выход 430 *мг*, т. пл. 159° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{21}D - 16°$ (*c* 0,54), полученного также ацетилированием **X**. 200 *мг* **VII** в 5 *мл* CH_3COOH окисляют (20°, 21 час) 100 *мг* CrO_3 в 5 *мл* CH_3COOH. После обработки выделяют **XI**, выход 50 *мг*, т. пл. 183—184° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{22}D + 55°$ (*c* 0,5). К суспензии 1,65 *г* **VI** в 100 *мл* CH_3OH добавляют р-р 500 *мг* $NaBH_4$ в CH_3OH, через 10 мин. добавляют несколько капель CH_3COOH, выливают смесь в воду и экстрагируют эфиром. Р-р продукта р-ции в 60 *мл* CH_3OH окисляют (20°, 18 час.) 1,6 *г* HJO_4 в 15 *мл* воды и после обработки получают **XII**, выход 700 *мг*, т. пл. 167—168° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D - 18°$ (*c* 0,97). Аналогично 900 *мг* **XIII** превращают в **XIV**, т. пл. 180—181°, $[\alpha]^{22}D + 6°$ (*c* 0,82). При обработке 0,04 н. р-ром КОН в CH_3OH (20°, 18 час.) **XII** и **XIV** дают (после ацетилирования) **XV**, т. пл. 124—125° (из водн. CH_3OH). 3 *г* **IV** и 40 *мл* 2,5%-ного р-ра КОН в CH_3OH кипятят 30 мин.; при добавлении воды выпадает **V**, выход 2,5 *г*, т. пл. 217—218°. От р-ра 2,3 *г* **V** в 80 *мл* толуола и 20 *мл* циклогексанона отгоняют 25 *мл* р-рителя, добавляют 18 *мл* 25%-ного р-ра изопропилата Al в толуоле, кипятят смесь 30 мин. и выделяют **XVIII**, выход 1,7 *г* (неочищ.), т. пл. 210° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D + 137°$ (*c* 0,7). **XVIII** (230 *мг*) синтезируют также из 350 *мг* **XVII** действием ацетона в присутствии HCl в условиях получения **IV**. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Л. Б.

43300. Гидроксилирование Δ^{16}-прегненонов-20. II. *D*-гомопроизводные, полученные из 16α,17α-диоксипрегнанонов-20. Кули, Эллис, Хартли,

Петров (Hydroxylation of pregn-16-en-20-ones. Part II. D-homoderivatives derived from 16-α: 17α-dihydroxypregnan-20-ones. Cooley George, Ellis Bernard, Hartley Frank, Petrow Vladimir), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4377—4383 (англ.)

Ацетат $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-она-20 (I) дает в эфире в присутствии пиридина осмиевый комплекс (II), превращающийся при щел. гидролизе и последующем ацетилировании в 3,16-диацетат (III) Δ^{5}-прегнентриола-3β,16α,17α (IV). Обработка II водно-спирт. р-ром Na_2SO_3 приводит к смеси 3-ацетата (V) Δ^{5}-17а α-метил-*D*-гомоандростентриол-3β,16β,17а β-она-17 (VI) и Δ^{5}-17а β-метил-*D*-гомоандростентриол-3β, 16α, 17а α-она-17 (VII). В то время как V при ацетилировании дает триацетат, VII образует лишь диацетат, что указывает на экваториальное положение 17а-гидроксила в VI и аксиальное положение 17а-OH-группы в VII. 3-моноацетат IV при хроматографировании на щел. Al_2O_3 переходит в 3-моноацетат VII, образующий в отличие от V изопропилиденовое производное. Полученные данные показывают, что соединение, полученное Инхоффеном (РЖХим, 1955, 52016) из осмиевого производного 3β-ацетокси-Δ^{16}-5,6-дибромпрегнанона-20, и рассматриваемое им как IV, на самом деле представляет собой 3-моноацетат VII. При обработке KOH в CH_3OH как V, так и VII превращаются в $\Delta^{5,17}$-17а-метил-*D*-гомоандростадиендиол-3β,17-он-16 (VIII), образующий при окислении щел. H_2O_2 3β-окси-17а-метил-16,17-*секо*-*D*-гомо-Δ^{5}-андростендиовую-16,17 к-ту (IX). Окисление 5,6-дибромида 3-моноацетата VII CrO_3 и последующее дебромирование Zn приводят к 3β-ацетокси-16,17-*секо*-Δ^{5}-андростендиовой-16,17 к-те (X). Обработкой ацетата Δ^{16}-аллопрегненол-3β-она-20 (XI) или $\Delta^{4,16}$-прегнадиендиона-3,20 (XII) OsO_4 в пиридине и последующим щел. гидролизом синтезируют 3,16-диацетат аллопрегнантриол-3β-16α,17α-она-20 (XIII) и Δ^{4}-прегнендиол-16α,17α-дион-3,20 (XIV). При обработке Na_2SO_3 осмиевые комплексы из XI и XII дают 17а α-метил-*D*-гомоандростантриол-3β,16β,17а β-он-17 (XV) и соответственно 17а α-метил-*D*-гомо-Δ^{4}-андростендиол-16β,17а β-дион-3,17 (XVI), синтезированный также нагреванием XVI с водно-спирт. р-ром Na_2SO_3. XV не образует изопропилиденового производного. При восстановлении осмиевого комплекса из XII Na_2SO_3 в присутствии Zn и $ZnBr_2$ наряду с XVI образуется 17а β-метил-*D*-гомо-Δ^{4}-андростендиол-16α,17а α-дион-3,17 (XVII), полученный также из XIV при хроматографировании его на щел. Al_2O_3. Окисление XI OsO_4 в отсутствие пиридина и последующая обработка Na_2SO_3 приводят не к XIII, как предполагалось ранее (Inhoffen, см. ссылку выше), а к XV. Р-р 4 *г* I в 240 *мл* эфира и 3,5 *мл* пиридина обрабатывают 3 *г* OsO_4 в 50 *мл* эфира. Через 1 час выделяют II (6,4 *г*), который кипятят 45 мин. с р-ром 15 *г* Na_2SO_3 в 110 *мл* спирта и 80 *мл* воды. Смесь фильтруют, фильтрат разбавляют водой, экстрагируют CH_2Cl_2, упаривают до 50 *мл* и отфильтровывают V, выход 810 *мг*, т. пл. 250° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20} D$ —56° (*с* 0,57; в пиридине), $[\alpha]^{20} D$ — 84° (*с* 0,43); триацетат VI (пиридин, 20°, 24 часа), т. п. 160—161° (из водн. сп.), $[\alpha]^{19} D$ — 29° (*с* 0,92). Из маточных р-ров выделяют VII, выход 920 *мг*, т. пл. 255—256° (из водн. сп.); 3,16-диацетат VII (пиридин, 100°, 30 мин.), т. пл. 176—177° (из водн. сп.), $[\alpha]^{19} D$ — 99° (*с* 0,93). Суспензию 1,1 *г* II в р-ре 2 *г* маннита и 0,5 *г* KOH в 50 *мл* воды нагревают 10 мин. при 100° и смесь фильтруют. Ацетилирование остатка в пиридине приводит к III, выход 50 *мг*, т. пл. 214—215° (из водн. CH_3OH). Р-р 2,6 *г* 3-моноацетата IV в 150 *мл* смеси эфира с C_6H_6 (1 : 1) пропускают через щел. Al_2O_3 и получают 3-моноацетат VII, выход 2,4 *г*, т. пл. 200—201°, $[\alpha]^{22} D$ — 76° (*с* 1,43); изопропилиденовое производное (ацетон, 2 капли HCl, 20°, 12 час.), выход 70%, т. пл. 183—184° (из *н*-гексана), $[\alpha]^{21} D$ — 85° (*с* 0,87). К 1,5 *г* 3-моноацетата VII добавляют (—60°, 45 мин.) 60 *мг* Br_2 в 20 *мл* $CHCl_3$, р-ритель удаляют в вакууме, остаток окисляют CrO_3 (1 *г*) в CH_3COOH (20°, 12 час.), добавляют Zn-пыль, перемешивают 10 мин. при 20° и 10 мин. при 100°. После обработки выделяют X, выход 0,66 *г*, т. пл. 258—260° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}_D$ —97° (*с* 1,33). Кипячение (2 часа) 2,3 *г* 3-моноацетата VII в 50 *мл* 10%-ного р-ра KOH в CH_3OH приводит к VIII, выход 1,1 *г*, т. пл. 196° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{22} D$ — 67° (*с* 0,84); диацетат (пиридин, 100°, 30 мин.), т. пл. 209—210° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20} D$ — 66° (*с* 1,26); хиноксалиновое производное, т. пл. 254° (из водн. CH_3OH). Аналогично получают VIII из V. Р-р 1 *г* VIII в 100 *мл* спирта обрабатывают H_2O_2 и затем 10%-ным водн. KOH (8 *мл*); смесь выдерживают 18 час. при 20° и после обработки получают IX, выход 350 *мг*, т. пл. 145° и 258—259° (из водн. CH_3COOH), $[\alpha]^{20} D$ — 65° (*с* 0,74; в сп.). 1 *г* осмиевого комплекса XI (получают как II), 2 *г* маннита и 0,5 *г* KOH в 50 *мл* воды нагревают 5 мин. при 100° и после ацетилирования выделяют XIII, выход 90 *мг*, т. пл. 158—160° (из CH_3OH). Аналогично XII превращают в XIV, т. пл. 225° (из сп.). Разложением 8 *г* осмиевого комплекса XI с помощью Na_2SO_3 получают XV, выход 1,22 *г*, т. пл. 260—262° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{22} D + 23°$ (*с* 0,73); триацетат, т. пл. 172—174° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{21} D + 35°$ (*с* 0,91). Аналогично из осмиевого комплекса XII (8 *г*) синтезируют XVI, выход 1,5 *г*, т. пл. 223—225° (из сп.-*н*-гексана), $[\alpha]^{20} D + 80°$ (*с* 0,81), 16,17-диацетат, т. пл. 201—202° (из водн. сп.), $[\alpha]^{22} D + 91°$. Р-р 3 *г* XIV в 320 *мл* смеси $C_6H_6 + CH_2Cl_2$ (3 : 1) пропускают через Al_2O_3 и кристаллизацией продукта из спирта-*н*-гексана выделяют XVII, выход 1,8 *г*, т. пл. 190°, $[\alpha]^{21} D + 96°$ (*с* 0,86); 16-ацетат, т. пл. 202—203° (из ацетона-*н*-гексана); изопропилиденовое производное XVII (ацетон, 2 капли конц. HCl, 20°, 12 час.), выход 90%, т. пл. 231—232° (из водн. сп.), $[\alpha]^{22} D + 68°$ (*с* 0,67). Кипячением (3 часа) смеси 3 *г* осмиевого комплекса XI, 13 *г* Na_2SO_3, 1,5 *г* $ZnBr_2$, 5 *г* Zn-пыли, 100 *мл* спирта и 150 *мл* воды получают 150 *мг* XVII и 350 *мг* XVI. $[\alpha] D$ определили в $CHCl_3$. Л. Б.

43301. Гидроксилирование Δ^{16}-прегненонов-20. III. Образование 3-ацетата $\Delta^{5,14}$-прегнадиентриол-3β, 16α,17α-она-20 и 16-оксипроизводных «соединения S» и кортизона. Эллис, Хартли, Петров, Уэдлейк (Hydroxylation of pregn-16-en-20-ones. Part III. Formation of 3β-acetoxy-16α : 17α-dihydroxypregna-5 : 14-dien-20-one and 16α-hydroxyderivatives of «Compound S» and of cortisone. Ellis Bernard, Hartley Frank, Petrow Vladimir, Wedlake Diana), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4383—4388 (англ.)

При окислении ацетата $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-она-20 (I) $KMnO_4$ в ацетоне в присутствии CH_3COOH образуется не только 3-ацетат Δ^{5}-прегнентриол-3β,16α,17α-она-20 (II), но и 3-ацетат (III) $\Delta^{5,14}$-прегнадиентриол-3β,16α,17α-она-20 (IV). Относительный выход II и III зависит от кол-ва CH_3COOH. При применении на 1 моль I 15 молей CH_3COOH III является единственным продуктом р-ции. Образование III объясняется аллильным окислением I при $C_{(15)}$, дегидратацией продукта окисления и гидроксилированием образующегося $\Delta^{5,14,16}$-триена. При бромировании, окислении CrO_3 и последующем ацетилировании III дает кетон Кестера-Логемана (V); на щел. Al_2O_3 III переходит в 3-ацетат (VI) 17а β-метил-$\Delta^{5,14}$-*D*-гомоандростадиентриол -3β,16α, 17а α-она-17 (VII), превращающийся при нагревании с

метанольным КОН в 17а-метил-$\Delta^{5,14,17}$-*D*-гомоандростатриендиол-3β,17-он-16 (**VIII**). Изопропилиденовое производное **IV** при окислении по Оппенауэру дает 16α,17α-изопропилидендиокси-$\Delta^{4,14}$-прегнадиендион-3,20 (**IX**), не гидролизующийся при нагревании с водн. CH_3COOH. Окисление диацетата $\Delta^{5,16}$-прегнадиендиол-3β,21-она-20 (**X**), ацетата $\Delta^{4,16}$-прегнадиенол-21-диона-3,20 (**XI**) и ацетата $\Delta^{4,16}$-прегнадиенол-21-триона-3,11,20(**XII**)$KMnO_4$ в ацетоне в присутствии небольшого кол-ва CH_3COOH приводит соответственно к 3,21-диацетату (**XIII**) Δ^5-прегнентетрол-3β,16α,17α,21-она-20 (**XIV**), 21-ацетату (**XV**) Δ^4-прегнентриол-16α,17α,21-диона-3,20 (**XVI**) и к 21-ацетату Δ^4-прегнентриол-16α,17α-21-триона-3,11,20 (**XVII**, триол). 3.16,21-триацетат **XIV** синтезирован также бромированием (при $C_{(21)}$) 3,16-диацетата Δ^5-прегнентриола-3β,16α,17α (**XVIII**), превращением 21-бромида в иодид и обработкой последнего CH_3COOH в ацетоне. Р-р 18 *г* $KMnO_4$ в 1,05 *л* 85%-ного водн. ацетона добавляют (0°, 40 мин.) к р-ру 40 *г* **I** в 1,2 *л* ацетона и 100 *мл* CH_3COOH. Смесь обрабатывают SO_2, отделяют декантацией от неорганич. солей, р-ритель удаляют в вакууме, остаток экстрагируют эфиром и после обработки экстракта выделяют **III**, выход 12 *г*, т. пл. 220—222° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D - 107°$ (*c* 1,25); изопропилиденовое производное (4 *г* **III**, 150 *мл* кипящего ацетона, 3 капли конц. HCl, 20°, 12 час.), т. пл. 184° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D - 40°$ (*c* 1,29). Ацетилирование **III** (пиридин, 100°, 1 час) приводит к 3,16-диацетату **IV**, т. пл. 178° (из водн. сп.), $[\alpha]^{21}D - 136°$ (*c* 0,91). 1,7 *г* Br_2 в 30 *мл* $CHCl_3$ добавляют к р-ру 3,9 *г* **III** в $CHCl_3$ (—60°, 45 мин.), нагревают смесь до 20° и удаляют р-ритель в вакууме. Продукт р-ции (4,6 *г*, т. пл. 155°) окисляют 3,5 *г* CrO_3 в CH_3COOH (20°, 12 час.), добавляют 15 *г* Zn-пыли, перемешивают 10 мин. при 20° и 10 мин. при 100°. Продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3 и C_6H_6 вымывают **V**, выход 400 *мг*, т. пл. 129° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D - 90°$ (*c* 0,5). Р-р 2 *г* **III** в 40 *мл* смеси CH_2Cl_2 со спиртом (9 : 1) пропускают через щел. Al_2O_3 и тем же р-рителем вымывают **VI**, выход 1,9 *г*, т. пл. 175—176° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{22}D - 7°$ (*c* 0,96); изопропилиденовое производное, т. пл. 166—168° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{20}D + 20°$ (*c* 1,0). Ацетилирование **VI** в пиридине приводит к 3,16-диацетату **VII**, т. пл. 169° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D - 157°$ (*c* 0,99). 1 *г* **VI** в 25 *мл* 12%-ного р-ра КОН в CH_3OH кипятят 4 часа. Суспензию образовавшейся соли в 100 *мл* эфира и 75 *мл* воды встряхивают с конц. HCl (1 *мл*) и выделяют **VIII**, выход 60%, т. пл. 185—186°, $[\alpha]^{23}D + 161°$ (*c* 1,1); 3,16-диацетат **VIII**, т. пл. 225—226° (из водн. сп.), $[\alpha]^{19}D + 71°$ (*c* 0,8); хиноксалиновое производное, т. пл. 258—260° (из сп.). Изопропилиденовое производное **III** (3,1 *г*) кипятят 45 мин. в 1%-ном р-ре КОН в CH_3OH (100 *мл*), при добавлении воды выпадает изопропилиденовое производное **IV**, выход 2,55 *г*, т. пл. 225°. Р-р последнего в 80 *мл* толуола и 20 *мл* циклогексанона подвергают перегонке, после отгонки 25 *мл* дистиллата добавляют 18 *мл* 25%-ного р-ра изопропилата Al в толуоле, кипятят 30 мин. и после обработки выделяют **IX**, т. пл. 200—202° (из водн. сп.), $[\alpha]^{21}D + 73{,}5°$ (*c* 0,95). Р-р 3,2 *г* $KMnO_4$ в 175 *мл* 85%-ного водн. ацетона добавляют к р-ру 7 *г* **X** в 200 *мл* ацетона, содержащего 3 *мл* CH_3COOH (0°, 30 мин.). После обычной обработки получают **XIII**, выход 3,95 *г* (неочищ.), т. пл. 235—237° (из $CH_2Cl_2 = CH_3OH$), $[\alpha]^{21}D - 53°$ (*c* 1,0); изопропилиденовое производное, т. пл. 194—195° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{20}D - 68°$ (*c* 0,97). Аналогично из **XI** (1,75 *г*) синтезируют **XV**, выход 420 *мг*, т. пл. 200—202° (из этилацетата-*н*-гексана), $[\alpha]^{20}D + 121°$ (*c* 0,63); изопропилиденовое производное, т. пл. 249—250° (из водн. сп.), $[\alpha]^{22}D + 133°$ (*c* 0,53), а из **XII** (1,7 *г*) получают 21-ацетат **XVII**, выход 510 *мг*, т. пл. 245—247° (из водн. диоксана), $[\alpha]^{22}D + 166{,}5°$ (*c* 0,97; в диоксане). При ацетилировании в пиридине **XIII** дает 3,16,21-триацетат **XIV**, т. пл. 214—215° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D - 68°$ (*c* 0,97), **XV** образует 16,21-диацетат **XVI**, т. пл. 199—200° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D + 52°$ (*c* 0,78), а **XVII** превращается в 16,21-диацетат **XVII**, т. пл. 185° и 225—226° (из сп.), $[\alpha]^{20}D + 118°$ (*c* 0,43). Р-р 2,25 *г* Br_2 в 10 *мл* CCl_4 добавляют к 3 *г* **XVIII** в 60 *мл* смеси CCl_4 с CH_3COOH (1 : 1). Продукт р-ции растворяют в C_6H_6, обрабатывают 24 часа 12 *г* NaJ в 70 *мл* спирта. Полученный иодид (0,8 *г*, т. пл. 190°, разл.) кипятят 18 час. с 4 *г* CH_3COOK в 40 *мл* ацетона, добавляют воду и выделяют 3,16,21-триацетат **XVI**. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Л. Б.

43302. Гормоны коры надпочечников и родственные им вещества. I. «Непосредственный» синтез ацетата гидрокортизона и ацетата кортизона из 11 α-оксипрогестерона. Хогг, Бил, Нейтан, Линкольн, Шнейдер, Магерлейн, Ханце, Джэксон (The adrenal hormones and related compounds. I. A «direct» synthesis of hydrocortisone acetate and cortisone acetate from 11 α-hydroxyprogesterone. Hogg J. A., Beal P. F., Nathan A. H., Lincoln F. H., Schneider W. P., Magerlein B. J., Hanze A. R., Jackson R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4436—4438 (англ.)

Описан синтез ацетата кортизона (**I**) и ацетата гидрокортизона (**II**) из 11α-оксипрогестерона (**III**). При окислении **III** получается 11-кетопрогестерон, который при обработке (25—30°) смесью 1,1 моля этилового эфира щавелевой к-ты, 1 моля CH_3ONa в C_6H_6 дает с 85—90% выходом Na-соль 21-этоксиоксалил-11-кетопрогестерона (**IV**). При действии на **IV** иодом в водн. р-ре KJ с последующей обработкой CH_3COOK в CH_3OH образуется с 40%-ным выходом ацетат 11-дегидрокортикостерона, т. пл. 181—182,5°. Аналогичным путем из 11β-оксипрогестерона получен ацетат кортикостерона. Р-р **IV** в CH_3OH, нейтрализованный CH_3COOH, обрабатывают (0°) 2 молями Br_2 в присутствии CH_3COONa. После прибавления р-ра CH_3ONa в CH_3OH получен метиловый эфир 3,11-дикето-$\Delta^{4,17(20)}$-*цис*-прегнадиеновой-21 к-ты (**V**), выход 60%, т. пл. 212—216°, $[\alpha]^{23}D + 189°$. Аналогичным образом из Na-соли 21-этоксиоксалил-11α-оксипрогестерона получен метиловый эфир 3-кето-11α-окси-$\Delta^{4,17(20)}$-*цис*-прегнадиеновой-21 к-ты, т. пл. 205—210°, $[\alpha]^{23}D + 133°$. При гидролизе **V** метанольным р-ром КОН получена 3,11-дикето-$\Delta^{4,17(20)}$-*цис*-прегнадиеновая-21 к-та (**VI**), т. пл. 252—254° (разл.), и 3,11-дикето-$\Delta^{4,16}$-прегнадиеновая-21 к-та (**VII**), т. пл. 169—172°; метиловый эфир **VII**, т. пл. 114—115°, $[\alpha]^{23}D + 179°$. При действии на **V** р-ром CH_3ONa в абс. CH_3OH образуется 3,11-дикето-$\Delta^{4,17(20)}$-*транс*-прегнадиеновая-21 к-та (**VIII**), т. пл. 155—159°, $[\alpha]^{23}D + 121°$. При действии на **V** пирролидином и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ получен 3-энамин **V**, т. пл. 181—183°, $[\alpha]^{23}D - 110°$ (хлф.). При восстановлении энамина **V** $LiAlH_4$ в дибутиловом эфире, в N-этилморфолине или в эфире-C_6H_6 образуется 3-пирролидил-$\Delta^{3,5,17(20)}$-*цис*-прегнатриендиол-11β,21 (**IX**), т. пл. 228—232° (разл.), $[\alpha]^{23}D - 88°$ (хлф.). При гидролизе **IX** щелочью в водно-метанольном р-ре образуется $\Delta^{4,17,(20)}$-*цис*-прегнадиендиол-11β,21-он-3 (**X**), т. пл. 156—158°, $[\alpha]^{23}D + 128°$; 21-ацетат, т. пл. 190—191°, $[\alpha]^{23}D + 128°$. При окислении хромовой к-той 21-ацетата **X** получен ацетат $\Delta^{4,17(20)}$-*цис*-прегнадиенол-21-диона-3,11 (**Xa**), т. пл. 196—199°,

$[\alpha]^{23} D + 145°$. При действии на **V** этиленгликоля и *п*-CH_3—$C_6H_4SO_3H$ получен 3-кеталь **V**, т. пл. 188—190°, $[\alpha]^{23} D + 9°$. При восстановлении 3-кеталя **V** с $LiAlH_4$ получен 3-этиленкеталь **X**, т. пл. 185—188°, $[\alpha]^{23} D + 4°$. Аналогичным путем **VIII** был превращен в 11β,$\Delta^{4,17(20)}$-*транс*-прегнадиенол-21-он-3 (**XI**), т. пл. 181—185°, $[\alpha]^{23} D + 120°$; ацетат **XI**, т. пл. 107—110°, $[\alpha] D + 113°$. Стереохимия 17—20-двойных связей в ацетате **X** и ацетате **XI** доказана изучением р-ций окисления. При гидроксилировании ацетата **X** OsO_4 получен 21-ацетат Δ^4-прегнентетрол-11β,17α,20α,21-она-3 (**XII**), т. пл. 228—229°, $[\alpha] D + 89°$. При омылении **XII** получен Δ^4-прегнентетрол-11β, 17α, 20α,21-он-3 (**XIII**), т. пл. 256—260°, $[\alpha] D + 65°$. Аналогичным образом ацетат **XI** был превращен в 20β-эпимер **XIII** (в-во *E* Рейхштейна), т. пл. 130—132°, 20,21-диацетат, т. пл. 230—231,5°, $[\alpha]^{23} D + 168°$. При окислении **XII** с MnO_2 получен **II**, т. пл. 217—220° $[\alpha]^{23} D + 159°$ (диоксан). При окислении **XIII** CrO_3 в пиридине получен **I**, т. пл. 244—248°. Окислительное гидроксилирование 21-ацетата **X** в р-ре *трет*-C_4H_9OH-пиридин с фенилиодозоацетатом в присутствии каталитич. кол-в OsO_4 дает **II**, выход 65%. Аналогичным путем из ацетата **XI** и **Xa** получены **II** и **I** соответственно. Все $[\alpha] D$ измерены в ацетоне. Приведены $\lambda_{макс}$ УФ-спектров **V**, **VII**, **VIII**, **X** и **II**. С. А.

43303. Производные колхицина. I. Колхаминоны и дезацетилколхаминоны. Фурно (Dérivés de la colchicine. I. Colchaminones et désacétyl-colchaminones. Fourneau Jean-Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1569—1571 (франц.)

Дезацетилированные производные колхицина (**I**-колхицин), а также производные **I**, содержащие в трополоновом цикле группу NH_2 вместо CH_3O, обладают лучшим химиотерапевтич. индексом, чем **I**. Исходя из **I**, получены в-ва, содержащие и дезацетилированную аминогруппу и алкилзамещ. аминогруппу в тропоновом цикле. Одновременно уточнены константы ранее описанных N-замещ. **I**, содержащих аминогруппу в тропоновом цикле. Предложена номенклатура производных колхицина, по которой названия производятся от колхицеина; по аналогии с трополоном последнему дается название «колхолон». Тогда аминопроизводные аналоги тропаминона, принадлежащие к ряду **I**, получают название «колхаминоны». N-метилколхаминон (**II**): 2 *г* **I** растворяли в 10 *мл* 10%-ного водн. NH_2CH_3, оставляли в темноте на 24—48 час. при ~20° и извлекали C_6H_6. Из экстракта получен **II** $C_{22}H_{26}O_5N_2 \cdot H_2O$, т. пл. 192° (из этилацетата), $[\alpha]^{20} D - 84°$. Остальные продукты синтезированы тем же методом. N-этилколхаминон (**III**) $C_{23}H_{28}O_5N_2 \cdot {}^3/_4H_2O$, т. пл. 177° (из этилацетата), $[\alpha]^{20} D - 96°$. N-(2-оксиэтил)-колхаминон $C_{23}H_{28}O_6N_2 \cdot {}^3/_4H_2O$, т. пл. 189°, $[\alpha]^{20} D - 160°$; $C_{23}H_{28}O_6N_2 \cdot C_6H_6$ (из бзл.). N-метилдезацетилколхаминон $C_{20}H_{24}O_4N_2$, т. пл. 162° (из этилацетата), $[\alpha]^{20} D - 135°$; N-этилдезацетилколхаминон $C_{21}H_{26}O_4N_2$, т. пл. 164° (из этилацетата). $[\alpha]^{20} D - 134°$. Во всех случаях $[\alpha] D$ определено при *c* 1 в $CHCl_3$. **II** и **III** показали антимитотич. активность при меньшей токсичности, чем у **I**. В. К.

43304. Производные колхицина. II. 2-аминоколхимидазолы (2-иминоколхимидазолины). Фурно, Грундланд (Dérivés de la colchicine. II. Amino-2 colchimidasoles (imino-2 colchimidasolines. Fourneau Jean-Pierre, Grundland Israel), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11-12, 1571—1573 (франц.)

В молекулу колхицина (**I**) введен остаток гуанидина (**II**). В тех же условиях, что и амины, **II** реагирует с **I**, заменяя CH_3O-группу трополонового кольца на аминогруппу; одновременно второй атом азота **II** реагирует с соседним карбонилом **I**. Получается 2-аминоколхимидазол (**III**) или таутомерный ему 2-иминоколхимидазолин. Кроме того, образуется побочный продукт (**IV**), для которого возможно строение N-колхимидазол-2-колхаминона. К 0,67 *г* хлоргидрата **II** в 15 *мл* абс. спирта прибавили 7 *мл* 1 н. спирт. р-р NaOH. Фильтровали в суспензию 1 *г* **I** в 30 *мл* толуола и медленно упаривали при 30—40 *мм* Hg. Остаток растворили в $CHCl_3$, обработали избытком водн. Na_2CO_3, затем перевели в пикрат **III** $C_{28}H_{27}O_{11}N_7$, т. пл. 255°. При промывании пикрата **III** ацетоном отделялся яркокрасный пикрат **IV**. Из пикрата **III** выделили основание **III** $C_{22}H_{24}O_4N_4 \cdot 3H_2O$, т. пл. 230°, $[\alpha]^{24} D - 310°$ (*c* 1; хлф.). Для получения **IV** на 1 моль **I** брали 0,5 моля хлоргидрата **II** и проводили р-цию в толуоле в присутствии 1 моля CH_3ONa. **IV** получен в виде оксалата $C_{43}H_{45}O_9N_5 \cdot C_2H_2O_4 \cdot 3H_2O$, т. пл. 285° (из водн. $CH_3COC_2H_5$). **III** и **IV** подвергнуты испытанию на противораковую активность. В. К.

43305. Конфигурация колхицина и родственных соединений. Корроди, Хардеггер (Die Konfiguration des Colchicins und verwandter Verbindungen. Corrodi H., Hardegger E.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 7, 2030—2033 (нем.)

В результате энергичного озонирования колхицина (**I**) и последующего окисления продукта р-ции HCOOOH получена N-ацетил-l-глутаминовая (в подлиннике N-ацетил-L-глутаминовая) к-та (**II**), конфигуративно связанная с D-глицериновым альдегидом (Karrer P. и др., Helv. chim. acta, 1926, **9**, 301; Brewster P. и др., Nature, 1950, **166**, 178). Этот факт позволяет установить α-конфигурацию заместителя при $C_{(9)}$ в молекуле **I** и родственных алкалоидов. В. К.

NHCOCH₃

43306. О положении тропонового карбонила в колхицине. Мюлле, Веллюз (Sur l'emplacement du carbonyle troponique dans la colchicine. Muller Georges, Velluz Léon), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1452—1454 (франц.)

Осуществлены следующие превращения тиоколхицина (**I**): гидрированием **I** над скелетным Ni + 1% Pd получен 15-деметоксигексагидроколхицин (**II**), который окисляли пиридинохромовым комплексом. Образовавшийся деметокси-12,13,15,16-тетрагидроколхицин (**III**), [т. пл. 143—144°, $[\alpha] D - 174°$ (*c* 1,1; сп.); оксим, т. пл. 212°, $[\alpha] D - 8°$, (*c* 0,5; хлф.)] превращали в циангидрин, который путем отщепления воды действием $POCl_3$ в пиридине превращали в 14,15-ненасыщ. нитрил: 14-циан-15-деметоксидигидроколхицин (**IV**), т. пл. 210°, $[\alpha] D - 106°$ (*c* 0,5; сп.), —42° (*c* 0,5; хлф.). Те же р-ции осуществлены с изотиоколхицином, причем получены изомеры вышеназванных продуктов: 14-деметоксигексагидроизоколхицин, т. пл. 226°, $[\alpha] D \dot{-} 115°$ (*c* 0,5; хлф.); ацетильное производное $C_{23}H_{31}O_6N$, т. пл. 186°, $[\alpha] D - 127°$ (*c* 0,25; хлф.); 14-деметокситетрагидроизоколхицин, т. пл. 191°, $[\alpha] D - 124°$ (*c* 0,5; хлф.), —154° (*c* 0,5; сп.); циандеметоксидезоксидигидроизоколхицин, $[\alpha] D - 86°$ (*c* 0,5, хлф.); цианодеметоксигексагидроизоколхицин, т. пл. 215—220° (разл.), $[\alpha] D - 162°$ (*c* 0,5; сп.). Кроме того, в ряду колхицина получен циандеметоксигексагидроколхицин $C_{27}H_{28}O_5N_2 \cdot CH_3OH$, т. пл. 200° (разл.), $[\alpha] D - 160°$ (*c* 0,5; сп.). При работе с производными ряда колхицина одновременно с **II** получается, повидимому, его стереоизомер (РЖХим, 1956, 16211). В случае же изоряда на той же стадии получается один изомер. Для нитрила изоряда $\lambda_{\text{ кс}}$ (268 *мμ*, ε 8510)

CH₃O, CH₃O, CH₃O, NHCOCH₃, R, O
I R=SCH₃, V R=OCH₃
II R=H+OH
III R=O

в УФ-области сдвинут в сторону бо́льших длин волн, чем для нитрила ряда колхицина ($\lambda_{макс}$ 251 *мμ*, ε 9040). Из этих данных сделан вывод, что вопреки принятому мнению ф-ла (V) соответствует не изоколхицину, а колхицину. В. К.

43307. Об алкалоидах. *Rauwolfia*. **Сообщение 5. Раувомитин, новый алкалоид из** *Rauwolfia vomitoria*. Afz. **Хаак, Попелак, Шпинглер** (Rauwolfia — Alkaloide. 5. Mitt. Rauvomitin, ein neues Alkaloid aus *Rauwolfia vomitoria* Afz. Haack E., Popelak A., Spingler H.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 23, 627 (нем.)

Из *Rauwolfia vomitoria* Afz. выделен новый алкалоид раувомитин (I) из маточного р-ра после выделения резерпина иресциннамина. I $C_{30}H_{34}O_5N_2$ содержит 3 OCH_3-группы, т. пл. 115—117° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{20°}D$ —173,4 ± 1° (*c* 1,0; хлф.); хлоргидрат I, т. пл. 223°. После щел. омыления I получена 3,4,5-триметоксибензойная к-та и основание $C_{20}H_{24}ON_2$ (II), т. пл. 327°. Из характера УФ-спектра II следует, что II принадлежит к производным индола. Приведены кривые УФ-спектров для I и II; тозилат II, т. пл. 193°. Из II и 3,4,5-триметоксибензойной к-ты синтезирован I. Сообщение 4 см. РЖХим, 1955, 43120. Т. П.

43308. Исследование стрихнина и бруцина. Галло (Ricerche sulla stricnina e brucina. Gallo Nicola), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 11, 1365—1371 (итал.)

Стрихнин (I) сочетается с *n*-$HOOCC_6H_4N_2Cl$ (*n*-$HOOCC_6H_4NH_2$, HCl, 1 : 1, 0°, рассчитанное кол-во $NaNO_2$) в уксуснокислом р-ре (12 час., охлаждение льдом), образуя коричневое азосоединение (II) (выделено нейтр-цией р-ром соды), т. разл. 260° (дигидрат); при обработке р-ра II в 1%-ной соде $AgNO_3$ получается красная соль $C_{28}H_{24}O_6N_4Ag_2 \cdot 2H_2O$. I и бруцин (III) сочетаются аналогично с *n*-$NO_2C_6H_4N_2OH$, образуя соответственно азосоединения (IV), т. пл. 221° (дигидрат), и (V), т. пл. 208°; анализ V не дал определенных результатов. II, IV и V растворяются в спирт. KOH с кроваво-красной окраской. II и IV не теряют воды при нагревании; это объясняется, повидимому, тем, что вода химически связана в молекуле II и IV. С целью выяснения строения разработан новый метод получения IV и V действием разб. HCl на *n*-нитрофенилизодиазотат I(VI), т. пл. 160° (разл.) (получен действием водно-спирт. р-ра *n*-$NO_2C_6H_4N_2OH$ на водно-спирт. р-р сульфата I), и *n*-нитрофенилизодиазотат III, т. пл. 180° (получен аналогично VI). Полученные таким способом IV и V идентичны приготовленным путем азосочетания I и III. Л. Я.

43309. Влияние «старения» алкалоидов спорыньи на их ультрафиолетовый спектр. Ушкерт, Беркн (Az anyarozs-alkaloidok «öregedés»-ének hatása e vegyületek ultraibolya szinképére. Uskert András, Berki Rudolfné), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 9, 285—286 (венг.; рез. нем.)

При стоянии (2 недели) р-ра эрготоксина (0,01%-ный р-р в 0,5 *M* р-ре H_3PO_4) на воздухе и свету отношение E_{315}/E_{270} значений экстинкций при 315 и 270 *мμ* меняется от первоначального значения 4,6—4,8 до 3,4. Для р-ра (в 0,5 *M* р-ре H_3PO_4), приготовленного из нерастворимой в C_6H_6 части твердого алкалоидного препарата *Ergam conc. pulvis*, сильно поврежденного длительным хранением на воздухе и свету E_{315}/E_{270} = 1,2. Изменение УФ-спектра алкалоидов спорыньи при их стоянии объясняется исчезновением двойной связи в хинолидиновом кольце части молекулы, соответствующей лизергиновой к-те. При гидрировании этой двойной связи характер изменения спектра тот же, как и при разложении вследствие стояния (приводится УФ-спектр дигидроэрготоксина). Измерением экстинкцией при 315 и 270 *мμ* можно определить соотношение в смеси негидрированной (НФ) и гидрированной (ГФ) форм алкалоидов спорыньи. Для эргокристина конц. НФ: $E_{315} \cdot 85{,}6\gamma / мл$, конц. ГФ: $(E_{270} - 0{,}228 \cdot E_{315})\,115\gamma / мл$. По этим же ф-лам можно определить соотношение неизменившейся и разложившейся долей всех видов алкалоидов спорыньи. Г. В.

43310. Синтез некоторых производных алкалоидов. VII. Дубравкова, Ежо, Шефчович, Вотицкий (Syntéza niektorých derivátov alkaloidov. VII. Dúbravková L., Ježo I., Šefčovič P., Votický Z.), Chem. zvesti, 1955, 9, № 9, 541—546 (словац.; рез. русс., нем.)

С целью изучения влияния строения молекулы алкалоида эметина на его фармакодинамич. свойства, синтезированы компоненты молекулы эметина, а именно N-β-фенилэтилпиперидины (Iа—з) и изучено их фармакологич. действие. Синтез I а—з осуществляют термич. разложением производных фенилуксусной к-ты (II) с соответствующими производными пиперидина (III) с образованием замещ. фенилацетилпиперидинов (IV а—з), которые восстановлением $LiAlH_4$ переводят в I а—з. 0,12 моля III в 60 *мл* декалина смешивают с теплым р-ром 0,1 моля II в 75 *мл* декалина, выдерживают 30 мин. и отгоняют воду, затем в вакууме отгоняют декалин, остаток растворяют в 250 *мл* эфира, промывают 30 *мл* 10%-ной соды, водой сушат, отгоняют в вакууме эфир и выделяют IV а—з. Получены IV а—з (указаны выход в %, т. кип. в °C / *мм* Hg): **IV а**, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$, 65, 180—182 / 9; **IVб**, $R^3 = R^4 = H$, $R^1 + R^2 = CH_2O_2\langle$, 41, 195—197/0,3; **IVв**, $R^1 = R^2 = CH_3O$, $R^3 = R^4 = H$. 42, 197—199/0,3; **IVг**, $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = CH_3$, 43, 182—183/9; **IVд**, $R^1 + R^2 = CH_2O_2\langle$, $R^3 = H$, $R^4 = CH_3$, 40, 167—168/0,3; **IVе**, $R^1 = R^2 = CH_3O$, $R^3 = H$, $R^4 = CH_3$, 51, 186—188/0,4; **IVж**, $R^1 = R^2 = CH_3O$, $R^3 = C_2H_5$, $R^4 = H$, 62, 198—201/0,5; **IVз**, $R^1 = R^2 = CH_3O$, $R^3 = C_2H_5$, $R^4 = CH_3$, 51. 197—199/0,1. К суспензии 0,13 моля $LiAlH_4$ в 200 *мл* абс. эфира по каплям приливают 0,1 моля **IVа—з** в 250 *мл* абс. эфира, смесь нагревают 1 час, избыток $LiAlH_4$ разлагают водой, сильно подщелачивают 50 *мл* 50%-ного NaOH, через 20 мин. отделяют эфирный слой, водн. остаток экстрагируют эфиром и эфирные вытяжки сушат KOH. После отгонки эфира выделяют **Iа—з**. Получены (указаны выход в %, т. кип. в °C / *мм* Hg, т. пл. HCl-соли, токсичность LD_{50} в *мг / кг* веса): **Iа** $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$, 83, 129—131/9, 288—229, 6,2; **Iб**, $R^1 + R^2 = CH_2O_2\langle$, $R^3 = R^4 = H$, 80, 121—123/0,4, 215—216, 25,7; **Iв**, $R^1 = R^2 = CH_3O$, $R^3 = R^4 = H$, 77, 183—185/9, 210—211, 30,5; **Iг**, $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = CH_3$, 83, 130—131/10, 260,5—261,5, 19; **Iд**, $R^1 + R^2 = CH_2O_2\langle$, $R^3 = H$, $R^4 = CH_3$, 79, 115—117/0,06, 234—235, 23; **Iе**, $R^1 = R^2 = CH_3O$, $R^3 = H$, $R^4 = CH_3$, 83, 135—137/0,1, 204—205, 53; **Iж**, $R^1 = R^2 = CH_3O$, $R^3 = C_2H_5$, $R^4 = H$, 74, 145—147/0,2, 188—189, 33,5; **Iз**, $R^1 = R^2 = CH_3O$, $R^3 = C_2H_5$, $R^4 = CH_3$, 82, 130—132/0,01, 173—174, 30,5. Найденная токсичность Iа—з близка к токсичности эметина (LD_{50} = 20 *мг / кг*). Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 9924. Б. Б.

$3{=}R^1, 4{=}R^2 > C_6H_3CH_2CZ{-}N$ (пиперидиновое кольцо с R^3, R^4)   I а—з $Z{=}H_2$; IV а—з $Z{=}O$

43311. Исследование алкалоидов семян *Lolium cineatum* (Nevski). **Юнусов С. Ю., Акрамов С. Т.**, Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 9, 1813—1820

Из семян *Lolium cuneatum* выделено три новых алкалоида: лолинидин (I), лолин (II) и лолинин (III) (РЖХимБХ, 1955, 1966). Перхлорат **I**, т. пл. 282°. При действии CH_3J на **I** получен иодметилат **I**, т. пл. 210—212° (из водн. сп.), из маточного р-ра выделен иодметилат N-метиллолина, т. пл. 257—259° (из сп.), $[\alpha]^{30}D - 4,84°$ (*c* 5,1; вода). N-метиллолин $C_9H_{16}ON_2$ (**IV**) получен при метилировании **I** (CH_2O + + HCOOH). **IV**, т. кип. 90—91°/2 *мм*, $n^{22}D$ 1,4968, d^{20} 1,0172 $[\alpha]^{31}D + 9,31$ (*c* 9,6; CH_3OH); нитрат, т. пл. 144—145°, $[\alpha]^{34}D + 9,5$ (*c* 4,37; вода); хлоргидрат, т. пл. 245—246° (из сп.-эф.); дибромгидрат, т. пл. 198—199° (из CH_3OH), $[\alpha]^{31}D + 5,1$ (*c* 6,1; 85%-ный CH_3OH); дипикрат, т. пл. 183—184° (из сп.); иодметилат. Нитрозололин, т. пл. 64° (из абс. эф.), $[\alpha]^{20}D + 22,8$ (*c* 5,5; CH_3OH); перхлорат, т. пл. 195° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 194—195° (из сп.). N-ацетиллолин, т. пл. 73° (из абс. эф.), $[\alpha]^{20}D + 51,1°$ (*c* 8,8; ацетон). Бензоиллолин, т. пл. 157° (из абс. сп.); перхлорат, т. пл. 194° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 172° (из сп.). Бромгидрат **III**, т. пл. 226—227° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D + 7,5°$ (*c* 20,0; вода); хлоргидрат, т. пл. 197—198°, $[\alpha]^{29}D + 36,9°$ (*c* 4,1; вода); перхлорат, т. пл. 174—175° (из сп.) пикрат т. пл. 195—196° (из сп.); иодметилат, т. пл. 145—146°. После омыления **III** 20%-ным р-ром КОН в CH_3OH получен **II**. Т. П.

43312. Витамин B_{12}. XXIV. Лактон DL-3,3-диметил-2,5-диоксо-4-оксипирролидин-4-пропионовой кислоты и DL-3,3-диметил-2,5-диоксопирролидин-4-пропионовая кислота — новые продукты деградации. Кюл, Шанк, Фолкерс (Vitamin B_{12}. XXIV. DL-3,8-dimethyl-2,5-dioxo-4-hydroxypyrrolidine-4-propionic acid lactone and DL-3,3-dimethyl-2,5-dioxopyrrolidine-4-propionic acid, new degradation products. Kuehl Frederick A., Jr, Shunk Clifford H., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 251—252 (англ.)

При окислении хроматом Na в CH_3COOH кислотного гидролизата витамина B_{12} получены лактон DL-3,3-диметил-2,5-диоксо-4-оксипирролидин-4-пропионовой к-ты (**I**), т. пл. 151—152°, и DL-3,3-диметил-2,5-диоксопирролидин-4-пропионовая к-та (**II**), т. пл. 143—144°; оба в-ва выделены противоточным распределением: **I** — между $CHCl_3$ и водой и **II** — между эфиром и водой. Из **I** получены при гидролизе лактон 2-метил-3-оксипентантрикарбоновой-2,3,5 к-ты (**III**), т. пл. 167—168°; при сплавлении с КОН — янтарная и изомасляная к-ты; при перегонке с Zn-пылью — пиррольное основание, ИК-спектр **I**: полосы при 3,02, 5,65, 5,80 μ. Из Na-енолята этилового эфира изомасляной к-ты взаимодействием с хлорангидридом β-карбэтоксипропионовой к-ты получен диэтиловый эфир 2,2-диметил-3-оксоадипиновой к-ты, который превращен в циангидрин; гидролизом последнего получен **III**; при пиролизе NH_4-соли **III** образуется **I**. Из **II** при гидролизе образуется 2-метилпентантрикарбоновая-2,3,5 к-та (**IV**), т. пл. 152—153°. NH_4-соль **IV**, полученная синтезом при пиролизе, дает **II**. Сообщение XXIII см. РЖХим, 1955, 29061. А. Т.

43313. Химическое исследование аллитиамина и его гомологов. Мацукава (Allithiamine および その同族體の化學的研究 · 松川泰), ビタミン, Витамин, Vitamins, 1954, **7**, № 9, 815—817 (япон.) Обзор. Библ. 53 назв. В. Ш.

43314. О хлорамфениколе. Сообщение XI. Оксазолины и миграция ацильной группы у нитрофениламинопропандиолов. Альберти, Камерино, Верчеллоне (Ossazoline e migrazioni aciliche nei nitrofenilaminopropandioli. Nota XI. Sul cloranfenicolo. Alberti Carlo G., Camerino Bruno, Vercellone Alberto), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 4, 324—344 (итал.)

Изучена р-ция между 1-*n*-нитрофенил-2-ациламинопропандиолами-1,3 и $SOCl_2$ с целью установления зависимости хода р-ции (замена OH-группы на Cl, образование оксазолина или образование циклич. сульфита) от природы N-ацильной группы и условий р-ции (см. Chimica Industria, 1951, **33**, 5). D,L-*эритро*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетаминопропандиол-1,3 (**I**), хлорамфеникол (**II**), D,L-*эритро*-(**III**) и D,L-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-ацетаминопропандиол (**IV**) образуют при действии $SOCl_2$ циклич. сульфиты; D-*эритро*-1-*n*-нитрофенил-2-бензаминопропандиол-1,3 (**V**) дает L-*транс*-2-фенил-4-оксиметил-5-*n*-нитрофенил-Δ^2-оксазолин (**VI**). Р-ция $SOCl_2$ с L-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-бензаминопропандиолом-1,3 (**VII**) проходит аномально с образованием L-*трео*-2-фенил-4-*n*-нитрофенилоксиметилоксазолина (**VIII**) за счет замыкания кольца у концевого атома С. При омылении хлоргидрата **VIII** (**IX**) образуется хлоргидрат L-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-амино-3-бензоксипропанола-1 (**X**), который при действии $NaHCO_3$ дает не исходный **VII**, как обычно в подобных случаях (Gazz. chim. ital., 1952, **82**, 63), а L-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-амино-3-бензоксипропанол-1 (**XI**), который превращается в **VII** при нагревании. **VIII** переходит в **VI** при нагревании. При гидролизе хлоргидрата **VI** (**XII**) HCl получается хлоргидрат L-*трео*-1-*n*-нитрофенил-1-бензокси-2-аминопропанола-3 (**XIII**), который образуется также при действии HCl в диоксане на **VII** за счет миграции ацильной группы N → O. Обработка **XIII** водн. р-ром $NaHCO_3$ приводит к смеси 30% **VII** (за счет миграции O → N) и 70% **XI** (за счет миграции $O_{вторич.} \rightarrow O_{первич.}$). Миграция N → O под действием к-т у нитрофениламинопропандиолов проходит в направлении $N \rightarrow O_{вторич.}$; обратная миграция под действием щелочей $O_{вторич.} \rightarrow N$ протекает с большей скоростью, чем миграция $O_{первич.} \rightarrow N$. При нагревании циклич. сульфит D,L-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-ацетаминопропандиола-1,3 (**XIV**) переходит с отщеплением SO_2 в D,L-*транс*-2-метил-4-оксиметил-5-*n*-нитрофенил-Δ^2-оксазолин (**XV**), который образуется в аналогичных условиях из циклич. сульфита D,L-*эритро*-1-*n*-нитрофенил-2-ацетаминопропандиола-1,3 (**XVI**). Циклич. сульфит D,L-*эритро*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетоамино-пропандиола-1,3 (**XVII**) дает при термич. разложении D,L-*транс*-2-дихлорметил-4-оксиметил-5-*n*-нитрофенил-Δ^2-оксазолин (**XVIII**). Этиловый эфир D,L-*трео*-N-дихлорацетил-β-фенилсерина (**XIX**) образует при действии $SOCl_2$ этиловый эфир D,L-β-фенил-β-хлор-α-дихлорацетаминопропионовой к-ты (**XX**). 10,46 *г* этилового эфира DL-*трео*-β-фенилсерина нагревают 2 часа на водяной бане с 8 *мл* метилового эфира дихлоруксусной к-ты и 8 *мл* CH_3OH, получают 8,17 *г* **XIX**, т. пл. 150—151° (из CH_3OH). При 0° **XIX** не реагирует с $SOCl_2$·2,5 *г* **XIX** нагревают 15 мин. с 5 *мл* $SOCl_2$, выливают в охлажд. 15%-ный р-р Na_2CO_3, извлекают этилацетатом 1,93 *г* **XX**, т. пл. 128,5—129,5° (из эф.). 37,15 *г* **I** в 130 *мл* $CHCl_3$ перемешивают 48 час. с 30 *мл* $SOCl_2$, получают 38,15 *г* **XVII**, т. пл. 187° (из ацетона). 5 *г* **I** кипятят с 15 *мл* $SOCl_2$, получают 4,85 *г* **XVII**. 10 *г* **II** и 30 *мл* $SOCl_2$ оставляют при 0° на 12 час., разбавляют эфиром, получают 9,85 *г* циклич. сульфита D-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетаминопропандиола-1,3, т. пл. 171,5—172°, $[\alpha]_D$ $-101 \pm 1°$ (*c* 4,79; ацетон). При кипячении 1 час 10 *г* **II** в 25 *мл* $CHCl_3$ с 5 *мл* $SOCl_2$ выход очищ. циклич. сульфита 5,8 *г*. 63 *г* **III** в 130 *мл* $CHCl_3$ перемешивают 45 мин. с 30 *мл* $SOCl_2$ при ~20°, получают 31,8 *г* **XVI**, т. пл. 143—144° (из ацетона). 3 *г* **XVI** кипятят 30 мин. с 15 *мл* HCl, 1 : 1, и через хлоргидрат выделяют 1,75 *г* DL-*эритро*-1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3. При кипячении **XVI** в ацетоне

с 1,867 н. NaOH в течение 20 мин. образуется **III.** 63 *г* **IV** в 115 *мл* C_6H_6 перемешивают 3 часа с 27 *мл* $SOCl_2$, получают 14,8 *г* **XIV**, т. пл. 163—165° (разл.; из CH_3OH); из метанольного р-ра после отделения чистого **XIV** выделен 1,8 *г* хлоргидрата D,L-*трео*-1-*n*-нитрофенил-1-ацетокси-2-аминопропанола-3, т. пл. 171—172° (из CH_3OH), который образовался за счет гидратации **XV**, возникшего из **XIV**. При кипячении 5 *г* **XIV** с HCl (1 : 1) получаются 3,4 *г* D,L-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиола-1. 3,5 *г* **XIV** нагревают 15 мин. при 174°, растворяют в кипящем абс. спирте, получают 2,2 *г* **XV**, т. пл. 161—162° (из сп.). При нагревании (50—60°, 10 мин.) с 1 н. HCl 5 *г* **XV** дают 3,65 *г* **IV**. Из 5 *г* **XVI** (150°, 5 мин.) получают 3,17 *г* **XV**. 4,994 *г* **XVII** (190—193°, 15 мин.) дают 2,17 *г* **XVIII**, т. пл. 120—122° (из CH_3OH), 1 *г* которого при кипячении с водой (1 час) образует 0,7 *г* D,L-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетаминопропандиола-1,3. 1 *г* **V** в 10 *мл* $CHCl_3$ перемешивают с 1 *мл* $SOCl_2$ при 20° в течение 12 час., получают 0,54 *г* **VI**, т. пл. 225—226° (из монометилового эфира этиленгликоля), $[\alpha] + 80,5 \pm 2°$ (*c* 2,0; CH_3COOH), ИК-спектр 9,60 μ (связь C — OH первичная). 0,5 *г* **VI** в 20 *мл* диоксана + 0,4 *мл* 24%-ного р-ра HCl в диоксане дает 0,53 *г* хлоргидрата **VI**, т. пл. 176—178° (из CH_3OH), $[\alpha]_D -8 \pm 1°$ (*c* 1.96; CH_3OH). При бензоилировании **VI** (C_6H_5COCl, пиридин) образуется L-*транс*-2-фенил-4-бензоксиметил-5-*n*-нитрофенил-Δ^2-оксазолин, т. пл. 158—159° (из сп.), $[\alpha]_D + 35 \pm 4°$ (*c* 2; CH_3COOH). L-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-ацетамино-3-ацетоксипропанол-1 (**XXI**) эпимеризуется посредством $SOCl_2$ (Gazz. Chim. ital., 1952, 82, 63) с образованием хлоргидрата D-*эритро*-1-*n*-нитрофенил-1,3-диацетокси-2-аминопропана, т. пл. 164—165° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D - 15,9 \pm 2°$ (*c* 4,02; CH_3OH), который дает D-*эритро*-1-*n*-нитрофенил-1,3-диацетокси-2-бензаминопропан, т. пл. 179,5—180° (из сп.), $[\alpha]_D + 47,8 \pm 0,5°$ (*c* 2,98, ацетон). При омылении последнего по Кунцу получен D-*эритро*-1-*n*-нитрофенил-2-бензаминопропандиол-1,3, т. пл. 218—219° (из сп.), $[\alpha]_D + 71,8 \pm 2°$ (*c* 2,03; пиридин). 10 *г* **VII** в 50 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 5 *мл* $SOCl_2$ при ~20°, через 1 час выпаривают в вакууме р-ритель, получают 3,2 *г* **IX**, т. пл. 136—137° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D - 62 \pm 1°$ (*c* 4,01; CH_3OH). **IX** при действии 1 *экв* $NaHCO_3$ в воде и последующей экстракции этилацетатом образует **VIII**, т. пл. 160°, затем после застывания 220°, $[\alpha]_D + 57 \pm 3°$ (*c* 2,03; CH_3COOH), ИК-спектр 9,13 μ (C — OH вторич.). **VIII** образуется также при выливании реакционной смеси после проведения р-ции между **VII** и $SOCl_2$ в воду. После отделения **VIII** из водн. р-ра упариванием выделяют **X**. При обработке р-ра **VIII** в диоксане 24%-ным р-ром HCl в диоксане образуется **IX**. Бензоилирование **VIII** приводит к L-*трео*-2-фенил-4-(*n*-нитрофенилбензокси)-метил-Δ^2-оксазолину, т. пл. 168—169° (из сп.), $[\alpha]_D - 11,3 \pm 4°$ (*c* 2,03; CH_3COOH). При нагревании **VIII** до 200° (5 мин.) образуется 0,65 *г* **VI**. 0,2 *г* **IX** кипятят 1 час с 1 *мл* воды, получают 0,13 *г* **X**, т. пл. 201—202° (разл.), $[\alpha]_D - 51,5 \pm 1°$ (*c* 4,01; CH_3OH). К р-ру 0,5 *г* **X** в 8 *мл* воды прибавляют 150 *мг* $NaHCO_3$, получают 0,42 *г* **XI**, т. пл. 140,5—141,5° (из сп.), затем после застывания 168°, $[\alpha]_D - 15 \pm 1°$ (*c* 2,02; пиридин), ИК-спектр: 3,18 μ (NH_2-группа), 5,84 μ (CO эфирный), 7,84 μ (бензойный эф.). При плавлении **XI** превращается в **VII**, т. пл. 172—173° (из сп.), $[\alpha]_D + 103 \pm 1°$ (*c* 2; пиридин). 0,5 *г* **VI** нагревают на водяной бане с 1,8 *мл* н. HCl и 2 *мл* воды, получают **XIII**, т. пл. 202—203°, $[\alpha]_D - 67 \pm 2°$ (*c* 3,99; CH_3OH). 0,57 *г* **XIII** в 60 *мл* воды обрабатывают 0,17 *г* $NaHCO_3$ в присутствии этилацетата, выпаривают р-ритель, получают 0,45 *г* **VII.** 10 *г* **XXI** при бензоилировании в пиридине и последующей обработке NaOH дают 5,9 *г* L-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-ацетамино-3-бензоксипропанола-1. При бензоилировании 15 *г* L-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетамино-3-дихлорацетоксипропанола-1 и последующем омылении по Кунцу получают 5,55 *г* L-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетамино-3-бензоксипропанола-1. Сообщение X см. РЖХим, 1955, 40253. Л. Я.

43315. О хлорамфениколе. Сообщение XII. Новые синтезы 3-метилового эфира хлорамфеникола. А л ь б е р т и, Б е р н а р д и, Л а р и н и, В е р ч е л л о н е (Nuove sintesi del 3-metiletere del cloramfenicolo. Nota XII sul cloranfenicolo. A l b e r t i C. G., B e r n a r d i L., L a r i n i G., V e r c e l l o n e A.), Farmaco Ed. scient., 1955, **10**, № 6, 312—321 (итал.)

С целью получения в-в с активностью хлорамфеникола разработаны два способа синтеза DL-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетамино-3-метоксипропанола-1 **(I)**. По первому способу р-цией Реформатского между бензальдегидом **(II)** и метиловым эфиром α-бром-β-метоксипропионовой к-ты **(III)** получен метиловый эфир DL-*эритро*-1-метоксиметил-2-окси-2-фенилпропионовой к-ты **(IV)**, который превращен в гидразид DL-*эритро*-1-метоксиметил-2-окси-2-фенилпропионовой к-ты **(V)**. Последний обычным путем переведен в DL-*цис*-4-метоксиметил-5-фенилоксазолидон-2 **(VI)**. При омылении **VI** образуется DL-*эритро*-1-фенил-2-амино-3-метоксипропанол-1 **(VII)**, диацетильное производное которого **(VIII)** превращено в DL-*эритро*-1-*n*-нитрофенил-2-амино-3-метоксипропанол-1 **(IX)**, а последний изомеризован в DL-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-амино-3-метоксипропанол-1 **(X)**. При взаимодействии **X** с $CHCl_2COOCH_3$ **(XI)** получен **I**. По второму способу к *n*-нитро-α-ацетаминоакрилофенону **(XII)** присоединен CH_3OH. Полученный DL-*n*-нитро-α-ацетамино-β-метоксипропиофенон **(XIII)** восстановлен посредством $NaBH_4$, образовавшиеся при этом два диастереомера **IX** и **X** были переведены в **I**, как описано выше. **I** не активен in vitro, но становится активным in vivo, вероятно, превращаясь в организме в хлорамфеникол. 0,4 моля гранулированного Zn нагревают с кристалликом иода, добавляют за 30 мин. смесь 0,35 моля **III**, 0,57 моля **II**, 130 *мл* безводн. C_6H_6 и 40 *мл* сухого эфира, нагревают 1 час при 70°, прибавляют лед, подкисляют 25%-ной H_2SO_4, разгонкой выделяют 23 *г* **IV**, т. кип. 130—135°/3 *мм*, 0,1 моля **IV**, 0,15 моля 80%-ного гидразингидрата и 15 *мл* спирта кипятят 1 час, разбавляют петр. эфиром, получают **V**, выход 85%, т. пл. 120—122° (из сп.-петр. эф.). К суспензии 13 *г* **V** в 50 *мл* воды + 50 *г* льда при 0—2° добавляют 8,4 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды, через 15 мин. (0°) извлекают C_6H_6, фильтруют, выпаривают досуха (вакуум), получают 7 *г* **VI**, т. пл. 134—135° (из бзл.-эф.). Кипятят 6 *г* **VI** в 100 *мл* спирта с 18 *г* $Ba(OH)_2$ в 500 *мл* воды 6 час., подкисляют HCl, отгоняют спирт в вакууме, подщелачивают, извлекают этилацетатом, выпаривают в вакууме, р-р остатка в эфире обрабатывают эфир. р-ром HCl, выделяют 4 *г* хлоргидрата **XII**, т. пл. 164—166° (из сп.-эф.); свободное основание — масло, N-ацетильное производное, т. пл. 100—103° (из эф.). Из 7,8 *г* хлоргидрата **VII** (30 *мл* пиридина + 12 *мл* $(CH_3CO)_2O$) получают **VIII**, выход 8,8 *г*, т. пл. 108—111° (из ацетона-петр. эф.). К 20 *мл* дымящей HNO_3 понемногу добавляют 8,4 *г* **VIII** (охлаждение снегом с солью), выливают на лед, нейтрализуют $NaHCO_3$, извлекают этилацетатом, упаривают, остаток нагревают с 80 *мл* воды и 10 *мл* конц. HCl на водяной бане 2 часа, извлекают эфиром, водн. р-р подщелачивают, извлекают этилацетатом, выпаривают, остаток обрабатывают спирт. HCl, получают 4,1 *г* хлоргидрата **IX**, т. пл.

248—250° (из сп.); свободное основание, т. пл. 103—104° (из этилацетата). 11,7 *г* **XII** кипятят 30 мин. с 125 *мл* CH_3OH и 4,1 *г* плавленного CH_3COONa, выпаривают в вакууме, извлекают этилацетатом 3,66 *г* **XIII**, т. пл. 138—139° (из сп.), маточный р-р выпаривают в вакууме и растворяют остаток в спирте, при стоянии выделяется осадок, который при кристаллизации из диоксана дает 0,45 *г* в-ва $C_{23}H_{24}O_9N_4$ с т. пл. 216—217° (разл., из метилцеллозольва). 5 *г* **XIII** восстанавливают в 20 *мл* CH_3OH 0,25 *г* $NaBH_4$ в 5 *мл* CH_3OH при 15—17°, добавляют 1 *мл* CH_3COOH в 10 *мл* воды, кристаллизацией полученного осадка из воды выделяют 2,05 *г* моногидрата N-ацетильного производного **IX**, т. пл. 114—117° (из воды), из маточного р-ра получают 1,5 *г* N-ацетильного производного, т. пл. 156—157° (из воды). При гидролизе 0,2 *г* последнего получено 70 *мг* хлоргидрата **X**, т. пл. 219—220° (из 25%-ной HCl). 200 *мг* N-ацетильного производного **IX** выдерживают с 2 *мл* $SOCl_2$ 2 часа при 0° и 2 часа при ~20°, добавляют 2 *мл* воды, кипятят 30 мин., получают хлоргидрат **X**; свободное основание, т. пл. 136—137° (из этилацетата). 1,4 *г* **X** кипятят 1 час с 1,5 *мл* CH_3OH и 1,5 *г* **XI**, выпаривают досуха в вакууме, получают 1,61 *г* **I**, т. пл. 105—106° (из этилацетата петр. эф.). Л. Я.

43316. Новые синтезы глутаровой кислоты, глутаримида и глутаминовой кислоты. Получение N-бромглутаримида. Пари, Годри, Берленге (Nouvelles synthèses de l'acide glutarique, de la glutarimide et de l'acide glutamique. Préparation de la N-bromoglutarimide. Paris Gérard, Gaudry Roger, Berlinguet Louis), Canad. J. Chem. 1955, **33**, № 11, 1724—1725 (франц.)

Описан простой синтез глутаровой к-ты (I) и глутаримида (II) из γ-бутиролактона (III) и KCN. Смесь 0,24 моля **III** и 0,26 моля KCN быстро нагревают до 190°, через 3 часа (190°) осадок растворяют в 50 *мл* воды, доводят HCl (к-той) (или конц. H_2SO_4) до слабо кислой р-ции. Спустя некоторое время экстрагируют эфиром и разгоняют в вакууме. Моноамид **I** (**IV**) (следы **II**) перегоняется при 150—155°/4,5 *мм*, выход неочищ. **IV** 80%, т. заст. 14—15° (из эф.), n_{20} =1,450. Нагревают р-р 0,05 моля **IV** в 50 *мл* воды и 50 *мл* конц. HCl 1 час и упаривают в вакууме досуха, выход **I** 5,02 *г*, т. пл. 98—99° (из $CHCl_3$). **I** был получен тем же способом из мононитрила **I**, который получают при осторожной нейтр-ции HCl (0°) продукта конденсации **III** (0,19 моля) с KCN (0,20 моля) и экстракции эфиром, выход 65%, т. пл. 41—42°. Гидролиз мононитрила **I** проводят 3 часа, выход **I** 80%. 0,04 моля **IV** нагревают быстро до 210—215°. Через 3 часа (210—215°) растворяют в горячей воде и упаривают в вакууме. Выход **II** 84%, т. пл. 154° (из сп.). 0,097 моля фталимида K, 0,094 моля диэтилового эфира 2-бромглутаровой к-ты (Ingold C. K., J. Chem. Soc., 1921, **1**, 316—317) и 100 *мл* $HCON(CH_3)_2$ нагревают при перемешивании при 152—154° 1 час, фильтрат упаривают в вакууме досуха, прибавляют конц. HCl, нагревают 15 час., снова упаривают досуха и растворяют в воде. Фильтрат концентрируют до малого объема и обрабатывают 10%-ным р-ром NaOH до pH 3,2. Выход неочищ. глутаминовой к-ты (**V**) 76%, т. пл. 180—185° (спирт, вода). **V** была идентифицирована хроматографически (R_f 0,21; 80% пиридин) и электрофорезом (pH 8,6; 4 *ма*; 200 *в*). К р-ру KOH (2,78 *г* KOH на 10 *мл* воды) при —5° и энергичном перемешивании прибавляют 0,044 моля **II**, через 1 мин. быстро прибавляют 7,1 *г* Br_2. Выход N-бромглутаримида (**VI**) 52%, т. пл. 185—190° (из горячей воды или из лед. CH_3COOH). С р-ром KOH получают **VI** в более чистом виде, но с меньшим выходом. **VI** дает те же р-ции, что и N-сукцинимид. А. М.

43317. Синтез γ-оксиглутаминовой кислоты (диастереоизомерной смеси). Бенуатон, Бутийе (Synthesis of γ-hydroxyglutamic acid (diastereomeric mixture). Benoiton Léo, Bouthiller L. P.). Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 10, 1473—1476 (англ.)

α-Оксиглутаминовая к-та (I) получена двумя независимыми способами. К р-ру 0,06 *г-атома* Na и 0,05 моля диэтилового эфира ацетаминомалоновой к-ты в 100 *мл* спирта прибавляют по каплям 0,05 моля этилового эфира α-ацетокси-β-хлорпропионовой к-ты (применение этилового эфира α-ацетоксиакриловой к-ты не дает лучших выходов), р-р перемешивают 12 час., фильтрат упаривают в вакууме и остаток кипятят 3 часа со 100 *мл* 20%-ной HCl. Удаляют в вакууме HCl и прибавлением конц. NH_3 до pH 2,5 осаждают **I** (1 H_2O), выход 35%, т. пл. 171—173° (из водн. сп.). При 110° над P_2O_5 в вакууме **I** теряет $2H_2O$ и превращается в лактам. 63 *г* ангидрида N-фталоил-L-глутаминовой к-ты бромируют 146 *г* Br_2 в присутствии 9,4 *г* красного Р. Нагревают 6 час. на водяной бане и выливают в 500 *мл* воды. 35 *г* полученного соединения кипятят 3 часа с 250 *мл* 2 н. Na_2CO_3. Na-ион удаляют амберлитом IR-120, pH 1, остаток после удаления воды кипятят с 70 *мл* конц. HCl, 70 *мл* лед. CH_3COOH и 70 *мл* H_2O. Хлоргидрат **I** разлагают Ag_2CO_3 и **I** осаждают спиртом из водн. р-ра. В-во хроматографируют на колонке с дауэкс-50, **I** вымывают 1 н. HCl и осаждают из водн. р-ра при pH 2,5. Выход 10% (на ангидрид), т. разл. ~150°. Изучено поведение **I** при хроматографии на бумаге в различных смесях. Строение **I** доказывается восстановлением HJ до глутаминовой к-ты, колич. окислением $KMnO_4$ в присутствии H_2SO_4 до аспарагиновой к-ты и устойчивостью к $NaJO_4$. Б. Т.

43318. Синтез птероиновой и птероилглутаминовой кислот. I. Вейсблат, Магерлейн, Ханце, Майерс, Ролфсон (Synthesis of pteroic and pteroylglutamic acids. I. Weisblat D. I., Magerlein B. J., Hanze A. R., Myers D. R., Rolfson S. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 15, 3625—3629 (англ.)

Предложен метод синтеза птероиновой (**Iа**) и птероилглутаминовой (**Iб**) к-т. *n*-Аминобензойную к-ту (**II**) превращают в N-тозил-*n*-аминобензойную (**IIIа**) и N-(N'-тозил-*n*-аминобензоил)-L-глутаминовую (**IIIб**) к-ты. Алкилированием **III** ω-замещ. окисью пропилена (**IV**) получают соответствующие оксипропилпроизводные $TsN(C_6H_4COR)CH_2CHOHCH_2X$ (**V**), которые окисляют до кетосоединений $TsN(C_6H_4COR)CH_2COCH_2X$ (**VI**), а из последних конденсацией с 2,4,5-триамино-6-оксипиримидином (**VII**) с последующим гидролизом —**I**. Аналогично **Iб** получают из **IIIб**. К 1 молю этилового эфира **II** и 4 молей 2,4-лутидина прибавляют 1,05 моля *n*-толуолсульфохлорида (**VIII**) (т-ра не выше 80°) и нагревают 45 мин. при 75—80°, выливают в 1,5 *л* воды, осадок кипятят 15 мин. с р-ром 100 *г* NaOH в 1,5 *л* воды и вносят в р-р 152 *мл* CH_3COOH в 400 *мл* воды. Выход **IIIа** 98%, т. пл. 230—232° (разл.). Хлорангидрид к-ты **IIIа** (0,1 моля к-ты, 59 *г* $SOCl_2$, 250 *мл* C_6H_6, следы пиридина, кипячение 30 мин., перемешивание 3 часа при 10°), выход 89%, т. пл. 137—141° (разл., из $C_6H_5CH_3$). Диэтиловый эфир **IIIб** (**IX**) (0,24 моля **VIII**, 0,24 моля хлоргидрата диэтилового эфира L-глутаминовой к-ты, 420 *мл* дихлорэтана, р-р 52,3 *г* триэтиламина в 162 *мл* дихлорэтана, 2—3 часа при 20°, обработка целлосольвом до появления мути), выход 84,3%, т. пл. 125—126° (из водн. сп.). **IX** (0,005 моля диэтилового эфира N-*n*-аминобензоил-L-глутаминовой к-ты, 0,005 моля **VIII**, 5 *мл* пиридина, охлаждение 15 мин., 12 час. при ~20°), выход 73%, т. пл. 125—126° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{25}$ —12° (*c* 2,74; сп.). 0,016 моля **IIIа** и 0,045 моля **IV** (X = Cl) нагревают до

135°, добавляют 3 капли пиридина, выдерживают 10 мин., растворяют в 50 *мл* спирта и при кипячении прибавляют 10%-ный р-р NaOH (фенолфталеин); выход сырой окиси, имеющей строение $TsN(C_6H_4COOC_2H_5)CH_2$-$CHCH_2O$ (**X**) 68%, т. пл. 71—72° (из разб. сп.). 0,0425 моля **X**, 0,105 моля хлоргидрата пиридина в 100 *мл* спирта и 10 *мл* воды кипятят 30 мин., отгоняют спирт, разбавляют водой и извлекают эфиром; выход **Va** (X = Cl) [для **V** и **VI** : **а**, R = OC_2H_5; **б**, R = Z (см. след. реферат)] 72,6%, т. пл. 84—86° (из разб. сп.). Смесь 0,005 моля **X** в 10 *мл* диоксана, 3 *мл* воды и 2 капель H_2SO_4 нагревают 21 час при 100°, р-ритель отгоняют в вакууме, кипятят с 5 *мл* спирта и 10 *мл* 10%-ного р-ра KOH 30 мин. и подкисляют; выход **VI** (R= =X=OH)) 71%, т. пл. 172—174,5°. 15 *г* **X**, 3 *г* лед. CH_3COOH и 3 капли пиридина нагревают 2 часа при 120°, смесь извлекают эфиром; выход **Va** (X = $OCOCH_3$) 88%, некристаллизующийся сироп, очищен хроматографией над Al_2O_3 (р-ритель $C_6H_6 + CH_3OH$ (4%)). **Va** (X = =$OCOCH_3$) получают также из 3,9 *г* **IIIa** и 12,3 *г* **IV** (X = $OCOCH_3$) (нагревание при 90°, добавление пиридина, 20 мин. при 140—145°, обработка C_6H_6 и разб. H_2SO_4). **Vб** (X = $OCOCH_3$; OCOH; OCH_3) получают аналогично **Va** из **IX** и **IV** (X = $OCOCH_3$; OCOH; OCH_3), некристаллизующиеся в-ва; **Va** (X = $OCOC_6H_5$) из **X** и C_6H_5COOH, выход 70%, т. пл. 133—135°. К р-ру неочищ. **Va** (X = Cl) (из 0,107 моля **IIIa**) в 200 *мл* CH_3COOH прибавляют (2 часа) 0,224 моля CrO_3 в 300 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* воды при 15—20°, перемешивают 16 час., отгоняют CH_3COOH в вакууме (т-ра бани ниже 40°), добавляют 500 *мл* воды и 100 *мл* этилацетата и перемешивают 15 мин.; выход **VIa** (X = Cl) 50,4%, т. пл. 122—124° (из *н*-C_3H_7OH-бзл.). В случае очищ. **Va** (X = Cl) выход **VIIa** 92%. Аналогично из соответствующих **Va** и **Vб** получают **VIa** (X = $OCOC_6H_5$), выход 68% т. пл. 70—72°; **VI а** (X = $OCOCH_3$), выход 82,3%, сироп; **VIб** (X = $OCOCH_3$), выход 78,4%, сироп; **VIб** (X = OCOH), выход 75,2%, сироп; **VIб** (X = OCH_3), выход 61%, т. пл. 87—92°. Р-р 340 *мг* **VIa** (X = $OCOCH_3$) и 100 *мг* сульфата **VII** в 20 *мл* CH_3COOH кипятят 2 часа, концентрируют, растворяют в 2 *мл* 30%-ной HBr в лед. CH_3COOH, содержащей 100 *мл* фенола, выдерживают 2 часа при ~20° и вносят в 30 *мл* абс. эфира, осадок сушат в вакууме и омыляют смесью 2 *мл* CH_3OH и 15 *мл* 0,25 н. NaOH 1 час при ~20°, подкисляют до pH 3,0. Выход темного осадка 51 *мг*, содержание **Ia** 6,4% (проба на *Streptococcus faecalis* K.). 3 *г* неочищ. **VIa** (X = $OCOCH_3$), 100 *мг* *n*-толуолсульфокислоты (**XI**) и 40 *мл* абс. спирта кипятят 6 час., прибавляя р-ритель по мере отгонки, выливают в воду и извлекают эфиром; выход **VIa** (X=OH) 96,5%. **Ia** (380 *мг* **VIa** (X=OH) 150 *мг* **VII**, 115 *мг* CH_3COONa, 15 *мл* CH_3COOH, условия см. выше) выход 62%, процент содержания 36,5. Аналогично **Ia** получают из соответствующих **VIa** (указаны выход в % и % содержания): (X = Cl), 18,1; 33,6; (X = $OCOC_6H_5$), 20,6; 1,2; **VIб** (X = $OCOCH_3$); 0,1 *г* **XI**, 40 *мл* абс. спирта кипятят 3 часа, прибавляют 40 *мл* абс. спирта, кипятят еще 3 часа и концентрируют в вакууме; выход **VIб** (X=OH) 2,3 *г*, сироп. Смесь 0,77 ммоля **VIб** (X=OH), 0,7 ммоля **VII**, 1,4 ммоля CH_3COONa, 7 *мл* лед. CH_3COOH выдерживают 1 час при 25° под N_2, концентрируют в вакууме, обрабатывают 3,5 *мл* 30%-ной HBr в лед. CH_3COOH, содержащей 130 *мг* фенола, в течение 100 мин. при ~20°, выливают в 30 *мл* абс. эфира, осадок сушат над P_2O_5 и омыляют 5 *мл* CH_3OH и 20 *мл* 0,25 н. NaOH 70 мин., подкисляют до pH 3,0; выход **Iб** 55%. Аналогично из **VIб** (X = OCH_3) получают **Iб** с выходом 48%. В. А.

43319. Синтез птероиновой и птероилглутаминовой кислот. II. Уэйсблат, Магерлейн, Майерс, Ханз, Фэрберн, Ролфсон (Synthesis of pteroic and pteroylglutamic acids. II. Weisblat D. I., Magerlein B. J., Myers D. R., Hanze A. R., Fairburn E. I., Rolfson S. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 23, 5893—5896 (англ.)

Разработан новый синтез птероиновой (**I**) и птероилглутаминовой (**II**) к-т, исходя из соответствующих производных N-тозил-*n*-аминобензойной к-ты (Ts=тозил=*n*-$CH_3C_6H_4SO_2$). Эфир (**III**) алкилируется диэтилацеталем 2,3-оксидопропионового альдегида (**IV**) (полученного исходя из акролеина) с образованием этилового эфира N-тозил-N-(2-окси-3,3-диэтоксипропил)-*n*-аминобензойной к-ты (**V**). Последний окислением CrO_3 превращен в кетон (**VI**), который конденсацией с 2,4,5-триамино-6-оксипиримидином (**VII**) дал этиловый эфир N^{10}-*n*-тозилптероиновой к-ты (**VIII**). После удаления Ts-группы бромистым водородом в уксусной к-те

$TsN(R)C_6H_4COR'$-*n* **III, V, VI, IX—XV**

III R=H, R'=OC_2H_5; **V** R=$CH_2CH(OH)CH(OC_2H_5)_2$, R'=OC_2H_5; **VI** R=$CH_2COCH(OC_2H_5)_2$, R'=OC_2H_5; **IX** R=$CH_2CHOHCHO$, R'=OC_2H_5; **X** R=CH_2COCHO, R'=OC_2H_5; **XI** R=H, R'=Z, **XII** R=$CH_2CHOHCH(OC_2H_5)_2$, R'=Z; **XIII** R=$CH_2COCH(OC_2H_5)_2$, R'=Z; **XIV** R=$CH_2CHOHCHO$, R'=Z; **XV** R=CH_2COCHO, R'=Z;

Z=L(+)$NHCH(COOC_2H_5)CH_2CH_2COOC_2H_5$

в присутствии фенола (для предотвращения бромирования) и омыления эфир. группы получена **I**. Таким же путем получена **II**. Омыление ацетальной группировки у **VI** перед конденсацией с **VII** не увеличило выход. Вариант синтеза **I** омылением **V** в альдегидоспирт (**IX**), окислением **IX** в кетон (**X**) и конденсацией последнего с **VII** дает худший выход **I**. Эти же видоизменения при синтезе **II** дали также снижение выхода.

I, II, VIII

I R=H, R'=OH; **VIII** R=Ts, R'=OC_2H_5

II R=H, R'=L(+)$NHCH(COOH)CH_2CH_2COOH$

Смесь 1,08 моля акролеина, 2,0 молей абс. спирта, 450 *мл* скеллисольва F и 3 *мг* моногидрата *n*-толуолсульфокислоты кипятят до образования в сепараторе 26,5 *мл* водн. слоя (24 часа), к холодному р-ру добавляют 0,5 *г* $CuCO_3$ и размешивают 15 мин.; перегонкой выделен диэтилацеталь акролеина, выход 62,6%, т. кип. 120—124°, n_D^{25} 1,3983. К охлажд. до 4—6° р-ру 0,461 моля последнего в 200 *мл* воды добавляют 740 *мл* р-ра HClO (0,480 моля) так, чтобы т-ра не превышала 18°, через 25 мин. р-р подщелачивают 60 *г* $NaHCO_3$, избыток HClO удаляют 3—5 *мл* 1 *M* $Na_2S_2O_3$, р-р насыщают NaCl, экстрагируют C_6H_6, сухой экстракт размешивают 30 мин. с 0,918 моля NaOH, кипятят 1 час и получают **IV**, выход 59,5%, т. кип. 60—64°/13 *мм*, n_D^{25} 1,4128. 0,4 моля **IV**, 0,48 моля **III** и 1 *мл* пиридина нагревают 2 часа при 150—155°, растворяют в смеси 300 *мл* *изо*-C_3H_7OH и 100 *мл* технич. гексана, получен **V**, выход 91%, т. пл. 92,5—93,5° (из *изо*-C_3H_7OH), *n*-нитробензоат, т. пл. 155—157°. К 0,125 моля $TsNHC_6H_4COR$ (**XI**) при 130° добавляют 0,138 моля **IV** и 0,5 *мл*, а через 30 мин. еще 0,5 *мл* пиридина и смесь выдерживают 2 часа при 140—145°; чистый N-алкилированный продукт (**XII**) не выделялся. К р-ру 105 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 461 *мл* воды и 138 *мл* H_2SO_4 при 0—2° прибавляют р-р 0,2 моля **V** в 760 *мл* C_6H_5Cl (т-ра <5°), через 2 часа из органич. слоя после промывки р-ром $NaHCO_3$ получен **VI**, выход 84%, масло. При подкислении р-ра $NaHCO_3$ выделено немного этилового эфира N-тозил-N-карбоксиметил-*n*-аминобензойной к-ты, т. пл. 166—168°. К смеси 0,336 моля CH_3COONa, 3,6 *г* KJ и 0,1685 моля **VII** добавляют р-р 0,1685 моля **VI** в 960 *мл* лед. CH_3COOH, массу размешивают 45 мин. в темноте под N_2, затем кипятят 2 часа, CH_3COOH отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 600 *мл* р-ра 30%-ной HBr в лед. CH_3COOH, содержащей 31,3 *г*

фенола; через 1,5 часа смесь вливают в 5 *л* абс. эфира, из которого получают этиловый эфир **I**, выход 57%. Из 0,01 моля **XII** в 38 *мл* C_6H_5Cl и р-ра 5,25 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 23 *мл* воды и 6,91 *мл* H_2SO_4 аналогично **VI** получено в-во (**XIII**), выход 94%; из р-ра $NaHCO_3$ выделен диэтиловый эфир N-(N'-тозил-N'-карбоксиметил-*n*-аминобензоил)-L-глутаминовой к-ты, т. пл. 157—159°. Получен *бис*-2,4-динитрофенилгидразон **XIII**. К смеси 0,0086 моля дихлоргидрата **VII** и 0,0172 моля CH_3COONa добавляют р-р 0,0086 моля **XIII** в 49 *мл* лед. CH_3COOH, размешивают в темноте под N_2 45 мин. и 2 часа при 118—122°, р-ритель отгоняют в вакууме, обрабатывают остаток конц. HCl и получают N^{10}-*n*-тозилптероилглутаминовую к-ту, $\lambda_{макс}$ (в 0,1 н.NaOH) 365, 256, 216 *mμ* ($E_{1 см}^{1\%}$ 132,9; 589,2; 448,4). Если остаток (до обработки HCl) растворить в 31 *мл* 30%-ного р-ра HBr в лед. CH_3COOH, содержащей 1,6 *г* фенола, то через 1,5 часа безводн. эфиром можно осадить дибромгидрат диэтилового эфира **II**, омылением которого 10%-ным NaOH получают **II**, выход 71%. 0,6 *г* **V** омыляют смесью 6 *мл* CH_3OH и 2 *мл* воды, содержащей 6 капель конц. HCl (60°, 10 мин.), полученный **IX** (0,6 *г*) окисляют смесью водн. CH_3OH и $(CH_3CO)_2Cu$ (60°, 10 мин.) в **X**. Последний превращен в **I** аналогично **VI**. При кипячении (25 мин.) **XII** в смеси 25 *мл* CH_3OH и 10 *мл* воды, содержащей 1 каплю разб. HCl, получают альдегидоспирт (**XIV**), масло. Окислением его аналогично **IX** получен кетоальдегид (**XV**), масло, который по уже описанной методике с **VII** дал диэтиловый эфир N^{10}-тозилптероилглутаминовой к-ты, а последний омылен в **II**, выход 28,8%. Сырой продукт содержит по хим. данным 55,8%, а по микробиологическим 40,2—48,8% **II**. Н. К.

43320. Синтез некоторых N-2,4,5-трихлорфеноксиацетиламинокислот. **Бокарев К. С., Мельников Н. Н.**, Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2493—2496

С целью изучения механизма действия гербицидов синтезированы следующие N-2, 4, 5-трихлорфеноксиацетильные производные аминокислот (**I**) общей ф-лы 2,4,5-$Cl_3C_6H_2OCH_2CONR$, где R — остаток аминокислоты; указаны аминокислоты, выходы в % и т. пл.: DL-аланин 80,8; 206°, β-аминопропионовая к-та 82; 172°, L-лейцин 91,6; 154—155°, $[\alpha]^{20}D$ —5,8 (диоксан), N^{α}, N^{ε}-*бис*-2,4,5-трихлорфеноксиацетил-L-лизин 91,7; 159—160°, $[\alpha]^{20}D$ —11,2° (диоксан), DL-серин 69; 157—158°, DL-фенилаланин 86,2, 200°, DL-аспарагиновая к-та 69,2; 167—169°, D-глутаминовая к-та 66,7; 119—120°, $[\alpha]^{20}D$ + 10,6° (диоксан), L-глутаминовая к-та, 76; 119—120°, $[\alpha]^{20}D$ —10,5° (диоксан), DL-глутаминовая к-та 45,4; 127,5°, N, N'-*бис*-2,4,5-трихлорфеноксиацетил-L-цистин 76,5; 141°, $[\alpha]^{20}D$ —42,9° (диоксан) (в тексте эта величина приписана DL-глутаминовой к-те), DL-метионин 88; 123—124°, N, S-*бис*-2,4,5-трихлорфеноксиацетил-DL-цистеин (в тексте ошибочно 2,2,5) 96,5, 146° и N^{α}-2,4,5-трихлорфеноксиацетил-DL-триптофан 94,1, 98° (с разл.). Перечисленные соединения получены взаимодействием р-ра аминокислоты в 3 молях 0,5 н. р-ра NaOH при 5° с р-ром 1 моля хлорангидрида **I** в C_6H_6. Метиловый эфир N, O-*бис*-2,4,5-трихлорфеноксиацетил-DL-тирозина получен взаимодействием 4 *г* метилового эфира DL-тирозина с 9,45 *г* **I** в присутствии 25 *мл* пиридина. Выход 88,0, т. пл. 120—123° (из CCl_4). К. Б.

43321. О синтезе и хроматографических свойствах некоторых гуанидизированных производных. **Мург, Баре** (Sur la synthèse et les caractères chromatographiques de quelques dérivés guanidylés. Mourgue Marcel, Baret Raymond), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1224—1227 (франц.)

Изучение специфичности разных гуанидирующих энзимов и обнаружение производных в растениях послужили основанием для синтеза ряда моногуанидинных производных аминокислот (**I**) и аминов (**II**) конденсацией S-метилтиоизомочевины с **I** или **II**. К аммиачному р-ру **I** или **II** прибавляют сульфат S-метилтиоизомочевины (**III**) или заранее приготовленное основание (прибавлением к **III** насыщ. баритовой воды), благодаря чему гуанидинные производные выкристаллизовываются или их осаждают спиртом или эфиром. Продолжительность р-ции 3 суток при + 2°. Хроматография в р-ре бутанол : CH_3COOH : вода : пиридин (33 : 10 : 17 : 80); изоамиловый сп. : CH_3COOH : вода (40 : 10 : 40). Приведены *Rf*. Синтезированы: α-гуанидовалериановая к-та, т. пл. 272° (осаждение из воды ацетоном), α-гуанидоизокапроновая к-та, α-гуанидокапроновая к-та, т. пл. 229° (из воды), α-гуанидо-β-метилвалериановая к-та, т. пл. 245° (из воды), α-гуанидоглутаровая к-та, т. пл. 200° (из воды), α-, β- и γ-гуанидомасляные к-ты (α-, т. пл. 227°; β-, т. пл. 181°; γ-, т. пл. 248°); бикарбонат гуанидобутана, т. пл. 115°, и сульфат гуанидобутана, т. пл. 216°; хлоргидрат α-амино-ε-гуанидокапроновой к-ты (из метилизомочевины и Cu-соли хлоргидрата лизина). Были синтезированы также производные цитрулина и гистидина, но их не удалось выделить в виде кристаллов. А. М.

43322. Реакция тирозина с формальдегидом в кислом растворе. **Олкотт** (Reaction of tyrosine with formaldehyde in acid solution. Olcott Harold S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5434 (англ.)

С целью получения в-ва, не способного к диализу и содержащего большое число свободных аминогрупп, была изучена р-ция тирозина (**I**) с формальдегидом (**II**) в кислой среде. Получающийся полимер (**III**) растворим в кислотах и щелочах. В зависимости от условий полимеризации **III** содержит 40—70% в-ва, не способного к диализу. По методу Ван Сляйка определяется 75—93% NH_2-групп, что объясняется, вероятно, присоединением полимера к некоторым NH_2-группам метилольных групп или метиленовых мостиков. Предположено, что полимер состоит из частей со структурой (**IV**) 20 *г* **I**, 17,5 *мл* 12,7 н. H_2SO_4 и 8,4 *мл* 40%-ного р-ра **II** автоклавируют 17 час. при 1,2 *ат*, растворяют в воде и диализуют; выпадающий осадок растворяют в р-ре $NaHCO_3$ и осаждают **III** разб. H_2SO_4 (pH 4,1). **III** содержит 12,2% H_2O, дает положительные нингидринную р-цию и р-цию Фолина, содержат 70% аминного азота (Ван Сляйк, 15 мин.), не реагирует с декарбоксилазой тирозина и снижает скорость декарбоксилирования тирозина тирозиназой. Е. Ч.

43323. Об N-тритил-α-аминокислотах и об их применении в синтезе пептидов. **Амьяр, Эмес, Веллюз** (Sur les N-trityl-α-aminoacides et leurs applications en synthèse peptidique. Amiard, Gaston, Heymès René, Velluz Léon), Bull. Soc. Chim. France, 1955, № 2, 191—193 (франц.)

N-тритилированные аминокислоты представляют интерес с точки зрения синтеза пептидов. Одним из их преимуществ является легкое отщепление тритильной группы нагреванием с водн. CH_3COOH. Описан синтез N-тритильных производных серина, триптофана и гистидина, а также дипептидов глицилглицина, глицилтриптофана, аланилглицина, аланилсерина и аланилтриптофана. Не удалось получить дипептиды из N-тритильных производных метионина, триптофана и гистидина, что вызвано, вероятно, стерич. препятствиями N-тритиламинокислоты, растворимой в ацетоне, $CHCl_3$ и мало растворимой в C_6H_6. N-тритилглицин (**I**): в охлажд. до 0° р-р 0,01 моля хлоргидрата этилового эфира гликоколя в 14 *мл* $CHCl_3$ и 3 *мл* триэтиламина вносят при встряхивании 0,01 моля

трифенилхлорметана (II). После окончания р-ции промывают водой, сушат и отгоняют р-ритель. Маслянистый эфир I кристаллизуют растиранием с CH_3OH, т. пл. 112—113° (бзн.-петр. эф.). Для омыления нагревают 2 мин. с 5 *мл* 20% р-ра KOH в CH_3OH, добавляют 20 *мл* воды, отгоняют CH_3OH и подкисляют CH_3COOH, выход I 95%, т. пл. 179—180° (сп.). Аналогично получены N-тритил-D,L-аланин (III), выход этилового эфира III 97%, т. пл. 101—102° (бзн.-петр. эф.). Омыляют нагреванием 1 *г* этилового эфира III с 2 *мл* 20% KOH в пропиленгликоле (5 мин.), извлекают III $CHCl_3$ из подкисленного р-ра, выход III 90—95%, т. пл. ~170°. N-тритил-D,L-серин (IV), выход этилового эфира 90%, т. пл. 111—112° (бзл.-петр. эф.); выход IV 65%, т. пл. ~180° (метил-этилкетон). N-тритил-D,L-метионин (V), выход метилового эфира 90%, т. пл. 124—125° (петр. эф.). Омыление в пропиленгликоле, выход V 80% в виде сольвата с т. пл. 130° и затем вторично при 170° (толуол). N-тритил-DL-триптофан (VI), выход метилового эфира 93%, т. пл. 171—172° (из CH_3OH). Омыление в пропиленгликоле, выход VI 90%, т. пл. 245° (разл.; толуол). N, N′-дитритил-L-гистидин (VII). (0,02 моля II, 0,01 моля метилового эфира L-гистидина в $CHCl_3$). Омыление в пропиленгликоле, выход VII 80%, т. пл. 184—185° (толуол), $[\alpha]^{20}D + 9{,}6 \pm 1°$ (*c* 1; $CHCl_3$). Рацемизации L-гистидина не происходит. Этиловый эфир N-тритилглицилглицина (VIII). К р-ру 0,01 моля в 30 *мл* $CHCl_3$ и 2 *мл* триэтиламина добавляют 1,1 *мл* хлоругольного эфира (—10°) и оставляют на 1,5 часа в ледяной воде, затем вводят 0,01 моля хлоргидрата эфира гликоколя и 2 *мл* триэтиламина и оставляют на 1 час при ~20°, выход VIII 83%, т. пл. 163—164° (бзл.). Аналогично получены: метиловый эфир N-тритилглицин-DL-триптофана, выход 90%, т. пл. 164—165° (сп.); этиловый эфир N-тритил-DL-аланилглицина, выход 88%, т. пл. 147—148°; этиловый эфир N-тритил-DL-аланил-DL-триптофана, выход 90%, т. пл. 211—212°. Глицилглицин (IX). Омыляют VIII кипячением с 2 объемами 20% KOH в CH_3OH (2 мин.). Разбавляют 10 объемами воды, отгоняют CH_3OH и подкисляют CH_3COOH. N-тритилглицилглицин нагревают 2 мин. с 5 объемами 50%-ной CH_3COOH и выделяют после сгущения фильтрата IX, выход 85%, т. пл. 210—215° (разл.). Глицил-DL-триптофан, выход 68%, т. пл.~255° (разл.). DL-аланил-DL-серин (хлоргидрат) выделен из солянокислого р-ра ацетоном, выход 60%, т. пл. ~190—195°. DL-аланил-DL-триптофан, выход 85%, т. пл. 210°, и вторично ~250° (водн. сп.). DL-аланилглицин, выход 80%, т. пл. 255° (разл.). Е. К.

43324. **Наблюдения по применению дициклогексилкарбодиимида для синтеза пептидов.** **Х о р а н а** (Observations on the use of dicyclohexylcarbodiimide in the synthesis of peptides. K h o r a n a H. G.), Chemistry and Industry, 1955, № 35, 1087—1088 (англ.)

Производные пептидов $R'NHCHR''COOC_2H_5$ (I) получаются с хорошим выходом при р-ции N-ациламинокислот (II) с эфирами аминокислот NH_2CHR''-$COOC_2H_5$ (III) в присутствии дициклогексилкарбодиимида (IV) (РЖХим, 1956, 25823). Предложен общий механизм образования I по трем возможным путям (см. схему, где R = C_6H_{11}, R′—остаток ациламинокислота):

IV+R′OH(II)→ RN=C(OR′)NHR →(H) ⁺RNH=C(OR′)NHR →(RO) RNHCO(I)+R′OR′(NHR)

RR′NCONHR(V) →(III) I+RNHCONHR(V)

1 моль II реагирует 4—18 час. с 1,25 моля IV в присутствии 1,5 моля III в диоксане, $CHCl_3$, тетрагидрофуране или эфире. Дициклогексилмочевину (V) отфильтровывают, а смесь I и ацилдициклогексилмочевины (VI) разделяют фракционированной кристаллизацией. Таким образом, р-цией этилового эфира глицина (III, R″=H) с *n*-толуолсульфонил-DL-фенилаланином получают VI (R′-*n*-толуолсульфо-DL-фенилаланил), т. пл. 148—149° и I (R′=*n*-толуолсульфо-DL-фенилаланин, R″=H), т. пл. 108—109°. Аналогично III (R″= H) с фталилфенилаланином в диоксане и в тетрагидрофуране дает I (R′=фталилфенилаланил, R″ = H), выход 33—56%, т. пл. 131—132° и VI (R′-фталилфенилаланил), выход 10—18%, т. пл. 140—141°. В качестве II применялись также *n*-толуолсульфонилаланин, *n*-толуолсульфонилглицин, фталилглицин, фталилаланин и карбобензоксиглицин; выход I 25—50%. Во всех случаях образуется побочный продукт VI, кол-ва которого колеблются в зависимости от строения пептида; отделение I от VI всегда затруднено. В случае высших пептидов трудно отделяется и V. Соединения типа VI устойчивы и в мягких условиях не превращаются в I. С. А.

43325. **Восстановление пиримидиновых нуклеозидов посредством натрия и этанола в жидком аммиаке.** **Б е р к** (The reduction of pyrimidine nucleosid es with sodium and ethanol in liquid ammonia. B u r k e D. C.), Chemistry and Industry, 1954, № 45, 1393 (англ.)

Предварительное сообщение; см. РЖХим, 1956, 32638. Г. С.

43326. **Природа кислородсодержащей кислоты из семян** ***Vernonia anthelmintica*** **(Willd.).** **Р а м а н** (The nature of the oxygenated acid from the seeds of *Vernonia anthelmintica* (Willd). R a m a n P. S.) Current Sci., 1954, **23**, № 9, 293—294 (англ.)

Найдено, что к-та, выделенная из семян *Vernonia anthelmintica* (Willd.) (экстракцией семян C_6H_6, омылением полученного масла р-ром C_2H_5OK, разделением смеси к-т в виде Pb-солей спиртом и подкислением спирторастворимой части Pb-солей после обработки петр. эф.), является 12, 13-окисью октадецен-9-овой к-ты (I) (что является подтверждением сообщения, опубликованного ранее (РЖХим, 1956, 29168). Строение I доказано следующими превращениями: гидрирование ацетилированного этилового эфира (Ia), т. кип. 232—234°/5 *мм* (получен этерификацией I и последующим кипячением с $(CH_3CO)_2O$), над Pt (из PtO_2) и последующее омыление приводит к диоксистеариновой к-те (II), при восстановлении которой (P, HJ) образуется стеариновая к-та; окисление II периодатом приводит к *н*-гексаналю (III) и альдегидокислоте (т. пл. 64—66°), при окислении которой действием $KMnO_4$ образуется *н*-октадекандиовая к-та; окисление диоксиоктадеценовой к-ты (IV) (полученной из Ia) также приводит к III; при окислении Ia действием HCOOH и последующем омылении образуется смесь двух изомерных тетраоксистеариновых к-т (т. пл. 123—125° и 146—148°), строение которых, так же как и строение тетраоксистеариновой к-ты (т. пл. 162—164°), образующейся при окислении IV действием разб. р-ра $KMnO_4$ на холоду, еще не установлено; окисление Ia действием $KMnO_4$ в р-ре ацетона приводит к смеси азелаиновой к-ты с к-той, строение которой еще не установлено. Образование IV при гидролизе Ia (полученного из I) говорит о том, что кольцо α-окиси может быть раскрыто также при действии $(CH_3CO)_2O$. В. З.

43327. **Строение и синтез кинетина.** **М и л л е р, С к у г, О к у м у р а, З а л ь ц а, С т р о н г** (Structure and synthesis of kinetin. M i l l e r C a r l o s O., S k o o g F o l k e, O k u m u r a F r a n c i s S h i g e o, S a l t z a M a l c o l m H. v o n, S t r o n g F. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2662—2663 (англ.)

Гидролиз кинетина (I) (фактор деления клеток), 2 н. HCl или H_2SO_4 (120°, 2 часа) приводит к аденину

(II) и левулиновой к-те (III). II очищен хроматографированием на колонке с ионообменной смолой (дауекс 50), идентифицирован по УФ-спектру (получен пикрат, т. пл. 292—294°, т-ра плавления смешанной пробы с пикратом чистого II (т. пл. 298—299°) 291—293°). III идентифицирована в виде 2,4-динитрофенилгидразона хроматографированием на бумаге. Продукты гидролиза I свидетельствуют о наличии в молекуле его радикала II и фурфурила (IV). I не содержит свободных OH-, NH_2-(не ацетилируется) и CH_3-групп (по Куну—Роту); положение 9 в молекуле II не замещено (I легко образует осадок с $AgNO_3$, р*Ka* 4). На основании этих свойств авторы считают, что IV связан с азотом аминогруппы II и, следовательно, I представляет собой 6-фурфуриламинопурин. Строение I подтверждено синтезом его из фурфуриламина и 6-метилмеркаптопурина по методу Хитчинга (Elion G. B. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 411), выход 62%, т. пл. 266—267° (в запаянной трубке, из абс. сп.), идентифицирован по УФ-спектру, цветной пробе Диша, т-ре плавления смешанной пробы. С. П.

43328. Химическое изучение ядровой древесины *Melia azedarach*. **Натх** (Chemical examination of the heartwood of *Melia azedarach*. Nath Bhola), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 103, 740—741 (англ.)

Водные экстракты древесины *Melia azedarach* Linn. ослабляют приступы астмы. Ацетон и спирт извлекают «бакалактон» $C_{22}H_{26}O_4$ (I), т. п. 215—216,5°; $[\alpha]^{29}D$ — 175° (хлф.), жидкость с запахом терпенов, т. кип. 150—160°/0,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4825, и смолистое в-во. I содержит группу — O — CH_2 — O, но не имеет OH- и OCH_3-групп и не дает производных, характерных для кетонов. Трибромпроизводное I, т. пл. 167—169°, дает р-ции на двойную связь, $KMnO_4$, $C(NO_2)_4$. Присутствие лактонной группы в I подтверждено ИК-спектром (приведены данные). УФ-спектр I: полосы 2200 и 2770—2800 A (lg ε 4,01; 3,92), т. е. отклоняется от обычных для лактонов (возможно наличие необычного хромофора). А. Л.

43329. О соединениях ряда антрахинона, содержащихся в лишайниках. Субраманьян (A review of anthraquinone compounds in lichens. Subramanian Sankara), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 12, 769—776 (англ.)

Обзор. Библ. 23 назв. В. Ш.

43330. Синтез софорикозида, одного из характерных глюкозидов *Sophora Japonica* **L. Богнар, Сабо** (Synthesis of sophoricoside, one of the characteristic glycosides of *Sophora Japonica* **L.** Bognár R., Szabó V.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1954, **4**, № 2—4, 383—392 (англ.; рез. русс., нем.)

Содержащийся в плодах японской софоры глюкозид софорикозид (I), представляющий собой 4′-глюкозилгенистеин, синтезирован конденсацией 7-(*n*-нитробензил)-генистеина (II) с ацетобромглюкозой (III) с последующим омылением щелочью и гидрированием. К кипящему р-ру 5,0 *г* генистеина (IV) (4′,5,7-триоксиизофлавона) в 100 *мл* спирта приливают 10,75 *мл* 10%-ного р-ра KOH, затем в течение часа р-р 4 *г* *n*-нитробензилбромида в 200 *мл* спирта, кипятят еще 1 час, отфильтровывают выпавшие 0,45 *г* 4′,7-динитробензилового эфира IV; из фильтрата через сутки выделяют II, выход 40%, т. пл. 221,5—222° (из воды-диоксана, 2 : 1). Получены также 4′-ацетил-7-(*n*-нитробензил)-генистеин, т. пл. 230—231° (из диоксана); 4,5-диацетил-7-(*n*-нитробензил)-генистеин, т. пл. 218,5—219,5° (из бзл.); 4′,5-диметил-7-(*n*-нитробензил)-генистеин, т. пл. 217—222°. Взвесь 1,0 *г* II в 150 *мл* ацетона смешивают с р-ром 2,06 *г* III в 10 *мл* ацетона, постепенно прибавляют 9,3 *мл* 2,5%-ного р-ра KOH, разбавляют 30 *мл* воды, выдерживают сутки при 0°, отделяют от непрореагировавшего II, упаривают до 60—70 *мл* и выливают в 200 *мл* воды. Высушенный осадок (0,81 *г*) извлекают $CHCl_3$, экстракт выпаривают и остаток ацетилируют в пиридине; выход 5-ацетил-4′-тетраацетилглюкозил-7-(*n*-нитробензил)-генистеина (V) 0,12 *г*, т. пл. 206—208° (из хлф.-сп.). 0,07 *г* V в 4 *мл* спирта омыляют кипячением (5 мин.) с 0,35 *мл* 3,3%-ного р-ра NaOH, нейтрализуют CH_3COOH, разбавляют 5 *мл* спирта, гидрируют над Pd/C, выпаривают и извлекают *n*-толуидин эфиром, выход I 0,028 *г*, т. пл. 269—270° (из 60%-ного сп.), $[\alpha]^{22}D$ —17,1° (*c* 0,6; пиридин). См. также РЖХим, 1955, 23819. И. Л.

43331. Конфигурация сантонинов. Абе, Суми (The configuration of the santonins. Abe Yasuo, Sumi Masao), Chemistry and Industry, 1955, № 10, 253 (англ.)

Из лактона 11-карбокси-6α-окси-3-кетоэйсантонен-4-овой к-ты выделяют *d*-изомер (I), $[\alpha]_D$ + 108,7°, который путем бромирования и дегидробромирования с одновременным декарбоксилированием превращают в

I R=COOH; 1,2-простая связь
II R=H; 1,2-двойная связь

III 1,2-простая связь
V 1,2-двойная связь

(—)-α-сантонин (II). Метиловый эфир I восстанавливают Zn+CH_3COOH и гидролизуют, получают (+)-11-карбокси-3-кетоэйсантонен-4-овую к-ту (III), которая, судя по величине и знаку молекулярного вращения (M_D + 312°), имеет такое же пространственное строение, как и Δ^4-3-кетостероиды (Klyne W., J. Chem. Soc., 1952, 2916; см. РЖХим, 1956, 32578). Аналогичным строением обладает II. (—)-β-сантонин (IV) является эпимером II по $C_{(11)}$, что доказывается получением II и IV из одной и той же (—)-11-карбокси-3-кетоэйсантондиеновой-1,4 к-ты (V) путем декарбоксилирования и окисления действием SeO_2. Н. Ш.

43332. К изучению химического состава листьев липы. Мокраняц, Медакович (Прилог познавању хемиског састава листа липе. Мокрањац М. Ст., Медаковић Б.), Гласник Хем. друштва, 1954, кг. 19, № 8, 521—526 (сербохорв.; рез. франц.)

Из листьев *Tilia argentea* Desf. экстракцией 96%-ным спиртом выделено в-во $C_{32}H_{52}O_2$ (I), вероятно тритерпен или стерин. I не растворим в 60%-ном спирте, не содержит CO- и OH-групп, т. пл. 244° (из эф. + сп.); $[\alpha]^{18}D$ 81,34° (*c* 1,088; хлф.). При хроматографировании из бензола на Al_2O_3 с вымыванием бензолом и смесью его с $CHCl_3$ кроме I выделено немного в-ва с т. пл. 200°. Х. Г.

43333. Химия понгамола. Часть II. Нараянасвами, Рангасвами, Сешадри (Chemistry of pongamol. Part II. Narayanaswamy S., Rangaswami S., Seshadri T. R.), J. Chem. Soc., 1954, June, 1871—1873 (англ.)

Понгамол (I), выделенный из семян *Pongamia glabra*, является 5-бензоилацетил-4-метоксибензофураном (бензоил-O-метилкаранджоилметаном). При расщеплении I водно-спирт. р-ром KOH (кипячение, 3 часа) образуются C_6H_5COOH (II), каранджевая (III) и O-метилкаранджевая (IV) к-ты, ацетофенон и 5-ацетил-4-метоксибензофуран (V); при расщеплении I р-ром KOH в абс. CH_3OH получены лишь II и V. При деметилировании I с HJ замыкается кольцо и образуется моногидрат 2′, 3′, 7,8-фуранофлавона (VI) $C_{17}H_{10}O_3 \cdot H_2O$ (часть I, см. Proc. Indian Acad. Sci., 1942, **15 A**, 419).

В эфирном р-ре I с насыщ. водн. р-ром Cu-ацетата образуется Cu-комплекс I, т. пл. 226—227° (из хлф.-эф.). При хроматографировании на бумаге R_F: **II** 0,51, **IV** 0,56, **III** 0,61 (р-ритель *н*-бутанол, насыщ. NH_3); **V**, т. пл. 59° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 221° (из сп.). При нагревании (1 час) 0,15 *г* **V** с 0,2 *г* J_2 в 1 *л* пиридина получена **IV**. 1 *г* **IV** и 5 *мл* $SOCl_2$ кипятили (1 час), хлорид при действии Na-ацетоуксусного эфира дал **V**. К р-ру 0,5 *г* **I** в 8 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (0°) добавлено 8 *мл* HJ (*d* 1,7), смесь нагрета (40 мин., 115°), выход **VI** 0,31 *г*, т. пл. 146° (из водн. сп.), спекается при 115° (дегидратация). А. Л.

43334. Химия понгамола. Часть III. Синтез. Мукерджи, Сешадри (Chemistry of pongamol. Part III. Synthesis. Mukerjee S. K., Seshadri T. R.), J. Chem. Soc., 1955, June, 2048—2049 (англ.)

Описан новый метод синтеза понгамола (**I**) (ф-лу см. предыдущий реферат) путем конденсации метилового эфира 4-метоксибензофуранкарбоновой-5 к-ты (**II**, **IIа**— к-та), с ацетофеноном (**III**). **II** получен кипячением (10 час.) смеси 1 *г* **IIа**, 50 *мл* абс. ацетона, 2 *мл* CH_3J и 5 *г* $KHCO_3$. Смесь **II** и 1 *мл* **III** в 50 *мл* эфира прибавляют к суспензии $NaNH_2$ в эфире и кипятят 4 часа. Эфирную смесь обрабатывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и из экстракта при подкислении выделяют 0,4 *г* **IV**, т. пл. **148°**. Эфирный р-р концентрируют до объема 50 *мл* и встряхивают с водн. р-ром ацетата Cu. Спустя 24 часа осаждается Cu-комплекс **I**, т. пл. 220—222°. Последний растворяют в 75%-ном спирте, содержащем HCl, и нагревают до образования слабо зелено-желтого р-ра. Пропускают H_2S для осаждения Cu. Из фильтрата получено 0,2 *г* **I**, т. пл. 128—129°. С. А.

43335. О новых гликозидных веществах растений. Сообщение IV. Строение генциопикрина и продуктов его ферментативного расщепления. Корте (Über neue glykosidische Pflanzeninhaltsstoffe. IV. Mitteilung: Die Konstitution des Gentiopikrins und seiner enzymatischen Spaltprodukte. Korte Friedhelm), Chem. Ber., 1954, **87**, № 5, 769—779 (нем.)

Подтверждено строение генциопикрина (**I**) и положение гликозилоксигруппы при $C_{(3)}$. При расщеплении гликозидазой грибов или эмульсином из **I** образуется сначала мономерный оптически активный генин (выделить не удалось), рацемизующийся в неактивный мезогенциогенин (**II**), масло, а из последнего — смесь эугенциогенина (**III**) и димерного генциогенина $(C_{10}H_{10}O_4)_2$ (**IV**), т. пл. 185°. Гидрированием **II** в спирте с Pd/C получен тетрагидромезогенциогенин (**V**) $C_{10}H_{14}O_4$, т. пл. 103° (из эф.). **III**, т. пл. 121—123° (из эф.); *п*-нитрофенилгидразон $C_{16}H_{15}O_6N_3 \cdot {}^1/_2\ H_2O$, т. разл. 210°. Ферментативным расщеплением 1 *г* тетрагидрогенциопикрина получен тетрагидропротогенциогенин $C_{10}H_{14}O_4$ (**VI**), выход 80 *мг*, т. пл. 98—100° (из бзл.), $\alpha_D + 214°$ (сп.); *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 186—188° (разл.). При гидрировании 1 *г* **I** с Pd/l или PtO_2 в воде (20 час.) образуется гексагидропротогенциогенин (**VII**), выход 200 *мг*, т. пл. 140° (из эф.), $\alpha_D + 161°$ (сп.); фенилгидразон (в оригинале «фенилглюкозазон»), т. пл. 205°. При действии $Ba(OH)_2$ на **II** (кипячение, атмосфера N_2) образуются CO_2 и HCOOH. Из **VII** действием CrO_3 в лед. CH_3COOH получено в-во $C_{10}H_{14}O_4$, т. пл. 93—94°, αD —30,35° (сп.). Приведены кривые УФ-спектров **III**, **IV**, **V**, **VI** и ИК-спектров **III**, **IV**, **V**, **VI** и **VII**. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1956, 8828. Е. К.

43336. О новых гликозидных веществах растений. Сообщение V. К вопросу о строении генциопикрина и метилового эфира гексагидрогенциогенина. Корте (Über neue glykosidische Pflanzeninhaltsstoffe V. Mitteilung. Zur Konstitution des Gentiopikrins und des Hexanahydrogentiogenin-methyläthers. Korte Friedhelm), Chem. Ber. 1954, **87**, № 5, 780—783 (нем.)

Обсуждается ф-ла строения генциопикрина (**I**), предложенная Сакураи (Sakurai Y., Voshina K., J. pharmac. Soc. Japan, 1951, **71**, 55). Показано, что она противоречит эксперим. данным. УФ-спектр тетрагидрогенциопикрина (**II**) при предложенном Сакураи строении не может иметь полос поглощения при 240 *мμ*, как это установлено, так как при строении выше 200 *мμ* может находиться лишь частота, характерная для CO-группы. Кроме того, при указанном строении были бы невозможны димеризация в генциогенин и образование $(COOH)_2$ при окислении. Приведены доводы в пользу нахождения метоксильной группы метилового эфира гексагидрогенциогенина (**III**) у $C_{(3)}$. **III** получен пропусканием 1,5 *г* HCl (газа) в р-р 1 *г* гексагидрогенциогенина в 50 *мл* CH_3OH. Через 24 часа (~20°) HCl осажден Ag_2CO_3, р-р упарен в вакууме; выход **III** 200 *мг*, т. пл. 110—113° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]_D$ +208° ($CHCl_3$). Е. К.

I R' = CH₂=CH₂; 5—6 двойная связь
II R' = C₂H₅; 5—6 простая связь
I, II R = остаток глюкозы

43337. О новых гликозидных веществах растений. Сообщение VI. Горькие вещества горечавковых (*Gentianaceae*). **Корте** (Über glykosidische Pflanzeninhaltsstoffe, VI. Mitteilung: Die Bitterstoffe der Gentianaceen. Korte Friedhelm), Chem. Ber., 1954, **87**, № 9, 1357—1363 (нем.)

Генциамарин (**I**) (Tanret, Bull. Soc. chim., 1905, **33**, 1071, 1073) на 60% состоит из генциопикрина (**II**), который можно выделить из **I** после его ацетилирования. Генцин, выделенный Танре из *Gentiana lutea*, содержит также небольшую примесь **II**, но в основном состоит из гентизина, 1,7-диокси-3-метоксиксантона — красящего в-ва корней горечавки. **II** можно обнаружить в **I** хроматографией на бумаге. Эритаурин, выделенный из *Centaurium umbellatum*, свертиамарин из *Swertia japonica* и *Swertia perennis* оказались при ближайшем исследовании идентичными **II**. Получение тетраацетата **II**. Сконцентрированный в вакууме метанольный экстракт сухих корней *G. lutea* очищают повторным извлечением влажным этилацетатом. Из 5 *кг* корней получают ~80 *г* в-ва в виде желтой гигроскопич. пены, $[\alpha]_D$ —80°—90°, дающего р-ции, свойственные **I**. Все в-во растворяют в 2 *л* 95%-ного ацетона и пропускают р-р через колонку с 3 *кг* Al_2O_3 (2 *м* × 5 *см*); вымывают 50%-ным ацетоном, получают 20—25 *г* негигроскопичного продукта, содержащего горькое в-во, но не кристаллизующегося, т. пл. ниже 70°, $[\alpha]_D$ —90°, по всем свойствам идентичного **I**. Ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N с последующей очисткой обработкой CH_3OH и C_6H_6 и хроматографированием на Al_2O_3 получают тетраацетат **II**, т. пл. 138,5—139,5° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 164° (хлф.). Хроматографич. определение **II** в препаратах. 1—10 *г* исследуемого в-ва нагревают три раза с CH_3OH до кипения. Фильтрат упаривают в вакууме и остаток растворяют в 5 *мл* воды; в случае присутствия хлорофилла извлекают его $CHCl_3$. Водн. р-р хроматографируют на бумаге (р-ритель: бутанол-вода), проявляют опрыскиванием р-ром хлорида трифенилтетразолия, пятна, имеющие

R_f между 0,33 и 0,41, вырезают, извлекают их 3%-ным р-ром HCl в пиридине и колориметрируют р-ры при 490 *мμ*. Полезно одновременно с неизвестным в-вом наносить на бумагу при хроматографировании стандартный р-р II. Точность определений ± 5%. Е. К.

43338 К. **Успехи химии природных органических веществ. Т. 12. Ред. Цехмейстер** (Fortschritte der Chemee organischer Naturstoffe. Bd. 12. Hrsg. Zechmeister L., Wien, Springer, 1955, X, 550 S., ill., 497 Sch.) (нем.)

43339 К. **Новые примеры катализируемой кислотами циклизации в ряду монотерпенов, главным образом по типу *алло*-циклогеранила. Фогт** (Neue Beispiele säurekatalysierter Ringschlüsse bei den Monoterpenen, besonders nach dem *allo*-Cyclogeranyltyp. Vogt Hans Rudolf. Zürich, Brunner und Bodmer, 1954, 66 S., ill.) (нем.)

43340 Д. **Частично ацетилированные и тритилированные сахара. Клеберг** (Partiell acetylierte und tritylierte Zucker. Kleeberg Ulrich. Diss., T. H., Stuttgart., 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 21, 1536 (нем.)

43341 Д. **Исследование гидролиза и реверсии моно- и олигосахаридов с учетом значения реверсии для аналитической химии сахаров. Мюллер** (Über Hydrolise und Reversion bei Mono- und Oligosacchariden mit Berücksichtigung der Bedeutung der Reversion für die Zuckeranalytik. Müller Karl. Diss., Landw.-gärtner F., Berlin, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1388 (нем.)

43342 Д. **Синтез аминокислотных производных сахаров и новый путь получения ангидридов сахаров. Клемер** (Eine Synthese von Zucker-Aminosäureverbindungen und ein neues Verfahren zur Darstellung von Zuckeranhydriden. Klemer Almuth. Diss., Math.-naturwiss. F., Münster, 1953, nenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 15, 946 (нем.)

43343 Д. **Об эфирах замещенных дифенил- и трифенилкарбинолов со спиртами и сахарами и опыт получения фенолглюкозидов. Крамер** (Über Äther substituierter Diphenyl- und Triphenyl-carbinole mit Alkoholen und Zuckern und ein Beitrag zur Darstellung von Phenolglucosiden. Cramer Günter. Diss., Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954, Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1366 (нем.)

43344 Д. **О получении S-алкильных эфиров β-D-глюкозилизотиомочевины и их реакции с аминокислотами и аминами. Берленбах** (Über die Darstellung von β-D-Glucosyl-Isothioharnstoff -S- Alkyläthern und ihre Umsetzungen mit Aminosäuren und Aminen. Berlenbach Wilhelm. Diss., Math.-naturwiss. F., Münster, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 15, 942 (нем.)

43345 Д. **О *цис*-, *транс*- изомерии в боковой цепи иононов и о так называемой цитрилиденуксусной кислоте. Триболе** (Sur la stéréo-isomérie *cis*, *trans* dans la chaine latérale des ionones et sur le soi-disant acide citrylidèneacétique. Tribolet Pierre, de. Diss., techn. Wiss., ETH, Zürich, 1955), Schweiz. Buch, 1955, B 55, № 5, 228 (франц.)

43346 Д. **Опыты синтеза простых аналогов лизергиновой кислоты. Заффер** (Versuche zur Synthese einfacher Lysergsäureanalcga. Saffer Dorothea. Diss., Innsbruck, 1953), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 16, 12 (нем.)

43347 Д. **К исследованию структуры никотеллина. Кайзер** (Zur Konstitutionsaufklärung des Nicotellins. Kaiser Ernst. Diss., Wien, 1955), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 16, 12 (нем.)

43348 Д. **Опыты синтезов в ряду спартеина и фенантренизохинолина. Кунц** (Synthese-Versuche in der Spartein und Phenanthren-Isochinolin-Reihe. Kunz Wilhelm. Diss., T. H., Naturwiss.-phil. F., Braunschweig, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 17, 1227 (нем.)

43349 Д. **Об алкалоидах дифенилэфирного типа. Кнабе** (Über Diphenylaetheralkaloide. Knabe Joachim. Diss., T. H., Naturwiss.-phil. F., Braunschweig, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 21, 1536 (нем.)

43350 Д. **Исследование по установлению строения алкалоидов *Iboga* и бифлорина. Матис** (Beiträge zur Konstitutionsaufklärung von *Iboga*-Alkaloiden und Biflorin. Mathys Frédéric. Diss., techn. Wiss., ETH, Zürich, 1955), Schweiz. Buch, 1955, B 55, № 6, 272 (нем.)

43351 Д. **Изучение проблемы *цис-транс*-изомерии каротиноидов на основе опытов синтеза. Гарберс** (Das Problem der *cis-trans*-Isomerie der Carotinoide auf Grund synthetischer Versuche. Diss. Garbers Christoph Friedrich, Zürich, Brunner & Bodmer, 1954, 74 S., ill.) (нем.)

43352 Д. **Исследование 9,10-*секо*-эргостатетраенов типа витамина D_2. Грюндель** (Untersuchungen an 9, 10-*seco*-Ergostatetraenen vom Typ des Vitamins D_2. Gründel Rudolf. Diss. T. H., Naturwiss.-phil. F., Braunschweig, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 21, 1533 (нем.)

43353 Д. **Опыты получения аневринового альдегида. Шеллер** (Über Versuche zur Darstellung von Aneurinaldehyd. Diss. Schoeller Manfred, Winterthur, Keller, 1953, 39 S.) (нем.)

43354 Д. **Синтетические N-альгициламинокислоты и их серологические свойства. Опыты по синтезу, аналитическому определению и выделению альгицилальбумина. Милле** (Synthetische N-Algicylaminosäuren und ihr serologisches Verhalten. Versuche zur Synthese, zum Nachweis u. zur Isolierg v. Algicylalbumin. Millé Erno. Diss., Math.-naturwiss. F., Münster, 1953), Dtsch. Nationalbiliorg., 1955, B, № 15, 947 (нем.)

43355 Д. **Фосфоразосоединения и их применение для синтеза пептидов, двухзамещенных мочевин и тиомочевин. Лаутеншлагер** (Über Phosphorazoverbindungen und ihre Verwendung zur Synthese von Peptiden und disubstituierten Harnstoffen und Thioharnstoffen. Lautenschlager Hans. Diss., Techn. H., München, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 15, 946 (нем.)

43356 Д. **О полиаминокислотах. Пауль** (Über Polyaminosäuren. Paul Manfried. Diss., Techn. H., München, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 15, 947 (нем.)

43357 Д. **Превращения циклов в ряду хинной кислоты. Бокранц** (Ringveränderungen in der Reihe der Chinasäure. Bokranz Arthur. Diss. Phil. F., Kiel, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 17, 1222 (нем.)

43358 Д. **N^+—C^--бетаины ряда пиридина. Кислинг** (Über N^+— C^- Betaine in der Pyridinreihe. Kiessling Hans-Joachim. Diss., Phil. F., Marburg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 11, 807 (нем.)

См. также: Углеводы и родств. соед. 44649, 44653, 44677, 44697, 45101, 45102, 45279; 13305Бх, 13346Бх, 13486Бх, 13649Бх. Терпены 45100; 13665Бх. Стероиды 44648, 44699, 44700—44702, 44704—44711; 13191Бх, 13430Бх, 13437Бх, 13466Бх, 13532Бх. Алкалоиды 42408,

43594, 44643—44646; 13660Бх. Витамины 43073—43076, 44698; 13150Бх, 13153Бх, 13238Бх, 13362Бх, 13375Бх, 13383Бх, 13388Бх. Антибиотики 44712—44715, 44717; 13559—13565Бх, 13567Бх, 13590Бх. **Аминокислоты и белки** 44511; 13147Бх, 13244Бх, 13275Бх, 13276Бх, 13641Бх, 13814Бх, 13815Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

43359. Методы определения степени гетерогенности макромолекулярных веществ. Кадорин (Metodi per la determinazione del grado di eterogeneità di sostanze macromolecolari. Cadorin D.), Mat. plastiche, 1955, 21, № 11, 939—948 (итал.)

Обзор. Библ. 31 назв. С. Ф.

43360. Внутреннее вращение в полимерных цепях и их физические свойства. III. Изменение внутренней энергии полимерных цепей при растяжении. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б., Ж. техн. физики, 1955, 25, № 4, 662—670

В предыдущей работе (см. сообщение II РЖХим, 1956, 19421) было показано, что растяжение реальной полимерной цепи с заторможенным внутренним вращением происходит не только за счет перераспределения углов внутреннего вращения φ_i, но и за счет изменения набора их значений. Так как различным углам φ_i отвечает различная энергия внутреннего вращения, то растяжение реальной цепи должно сопровождаться изменением внутренней энергии. Показанная впервые Бреслером и Френкелем (Ж. эксперим. и теор. физики, 1939, 9, 1094) нелинейность зависимости средней силы f, стягивающей концы цепи, разведенные на расстояние x, от температуры указывает, по мнению авторов, на наличие энергетич. силы, равной $f_э = f + T(\partial S/\partial x)_T = f - T(\partial f/\partial T)_x$, где S — энтропия цепи. Поскольку $f = 3kTx/\overline{h^2}$, то $f_э = (3kT^2/\overline{h^2})(\partial \ln \overline{h^2}/\partial T)x$. Знак этой силы зависит от знака $\partial\overline{h^2}/\partial T$, а зависимость $\overline{h^2}$ от T определяется видом потенциала $U(\varphi)$. Если минимуму $U(\varphi)$ отвечают малые углы φ, т. е. вытянутая конфигурация цепи, то $d\overline{h^2}/dT < 0$. Такая ситуация осуществляется в большинстве полимеров и, следовательно, энергетич. сила в них имеет отрицательный знак и способствует растяжению цепи. Рассматривая полимер как смесь поворотных изомеров, соответствующих углам $\varphi = 0, \pm 120°$, авторы показали, что $f_э/f = -2/(2+\omega)\cdot\Delta E/kT$, где $\omega = \exp(-\Delta F/kT)$; ΔF — разность свободных энергий и ΔE — разность энергий поворотных изомеров. Так как ΔE имеет порядок kT, то $f_э$ имеет тот же порядок величины, что и f, т. е. в растянутой цепи возникает значительная энергетич. сила. Поскольку при малых растяжениях для полной силы, действующей в цепи, справедливо выражение $f=3kTx/\overline{h^2}$, полученное без учета изменений энергии при растяжении, то, очевидно, что возникающая в цепи энергетич. сила компенсируется равной по величине и обратной по знаку добавочной энтропийной силой, возникающей вследствие изменения набора углов φ_i. Авторами показано, что при малых растяжениях $f_э = -f_s$, где f_s — энтропийная сила, связанная с переходом свернутых изомеров в *транс*-изомеры, и сделан вывод о том, что возвращающая сила обусловлена целиком изменением энтропии, за счет перераспределения изомеров вдоль цепи. Расчет $f_э$ для всего интервала растяжений показывает, что при очень больших растяжениях $f_э$ составляет лишь небольшую часть общей силы f. В работе также рассмотрен вопрос о растяжении полимера в блоке на основании сеточной теории и получено выражение для модуля Юнга в виде: $E = (d\sigma/d\alpha)_{\alpha=1} = 3nkT(1 + q/n^{2/3}\overline{h^2})$, где σ — условное напряжение, α — относительная длина, n — число цепей в единице объема и $q = 3(2/p)^{2/3}$, где p — функциональность сетки. Из рассмотрения энергетич. эффектов растяжения полимера в блоке, обусловленных изменением энергии каждой цепи, сделан вывод о рациональности характеризовать внутримолекулярные энергетич. эффекты величиной $V\sigma - T(\partial V\sigma/\partial T)$, предложенной Бартеневым (РЖХим, 1956, 9994). Показано, что теплоемкость при постоянной длине для растянутой полимерной цепи уменьшается с растяжением, а теплоемкость при постоянной силе увеличивается с растяжением. Дано объяснение таких изменений и указано, что изменения теплоемкости растянутых каучукоподобных полимеров в блоке будут осложняться значительными межмолекулярными эффектами. Ю. Л.

43361. Спектры комбинационного рассеяния низкомолекулярных полисилоксанов. Слободин Я. М., Шмуляковский Я. Э., Ржендзинская К. А., Докл. АН СССР, 1955, 105, № 5, 958—960

Синтезированы два ряда простейших полисилоксанов: с открытой цепью (гексаметилдисилоксан, октаметилтрисилоксан, декаметилтетрасилоксан) и циклических (гексаметилциклотрисилоксан, октаметилциклотетрасилоксан, декаметилциклопентасилоксан, додекаметилциклогексасилоксан), и получены их спектры комб. расс. Общие для многих спектров частоты ~2900 и ~2960 *см*$^{-1}$ приписаны валентным колебаниям C — H в группах CH_3, а ~1409 *см*$^{-1}$ — деформационным колебаниям; ~1258 *см*$^{-1}$ отнесены к группам Si — CH_3, а 795 *см*$^{-1}$ к $Si(CH_3)_2$. Частота ~690 *см*$^{-1}$ приписана колебаниям Si — C. В области 600—700 *см*$^{-1}$ расположены частоты скелетных колебаний, а у 500 *см*$^{-1}$ — полносимметричных колебаний Si — C. Малые частоты 70—100 *см*$^{-1}$, видимо, связаны с вращением вокруг связи Si — C. Отличие спектра гексаметилциклотрисилоксана от других циклич. полисилоксанов объясняется напряженностью шестичленного циклотрисилоксана. Е. П.

43362. Изучение тиолигнина методом инфракрасной спектроскопии. Линдберг (Infrarödspektroskopiska undersökningar av tioligniner. Förberedande meddelande. Lindberg J. Johan), Suomen kemistis. tiedonantoja, 1955, 64, № 1-2, 23—27 (швед.; раз. англ.)

В области 2,5—15 μ изучены ИК-спектры тиолигнина, полученного сульфатной варкой и варкой в среде гидросульфида натрия. При окислении метилированного тиолигнина, полученного сульфатной варкой при 100°, при помощи перекиси водорода или перманганата наблюдается увеличение интенсивности полос 1044, 1148, 1215 и 3420 *см*$^{-1}$ и появляется новая полоса при 1162 *см*$^{-1}$. Сравнение тиолигнинов, полученных в различных условиях, показало, что интенсивность полосы в области 1720 *см*$^{-1}$ увеличивается с ростом т-ры и pH среды при варке. Изучение *n*-толуидиновых производных указывает, что полоса 1720 *см*$^{-1}$ обусловлена наличием карбоксильных групп. Ю. Л.

43363. Модельные представления о растворимости высокополимеров. Фукс (Modellbetrachtungen zur

Löslichkeit von Hochpolymeren. F u c h s O.), Kunststoffe, 1953, **43**, № 10, 409—415 (нем.)

Автор предлагает качеств. подход к проблеме растворимости полимеров, основанный на рассмотрении сил, действующих между молекулами р-рителя (K_{AA}), полимера (K_{BB}) и между р-рителем и полимером (K_{AB}). Зная величину и характер этих сил, можно объяснить ряд эксперим. фактов и в ряде случаев предсказать поведение полимера в том или ином р-рителе. В основе анализа лежит следующее модельное представление: при растворении на молекулах данного в-ва образуется сольватный слой р-рителя, в конечном итоге разъединяющий их. В случае полимера этот слой может образоваться на отдельных участках цепочки; растворение, однако, произойдет лишь тогда, когда слой распространится на всю цепочку. Таким образом, решающую роль играет устойчивость сольватного слоя, которая определяется характером и соотношением сил K_{AA}, K_{AB} и K_{BB}. Эти соображения иллюстрируются на примере растворимости полистирола в ряде р-рителей (гексан, бензол, хлороформ, сильно полярные р-рители). При рассмотрении вопроса о растворимости полимеров следует также принимать во внимание стерич. факторы, влияющие на плотность упаковки цепочек (кристаллич. полимеры труднее растворимы, чем аморфные), и на возможность взаимодействия между различными группами молекул полимера и р-рителя. В этом плане рассмотрена растворимость целого ряда полимеров. Автор подчеркивает, что для колич. расчетов описанные модельные представления неприменимы и требуется знание термодинамич. функций. С. Ф.

43364. Соображения о зависимости удельного объема полиакрилонитрила от молекулярного веса. М а р а л ь я н о (Considerazioni sulla dipendenza del volume specifico del poliacrilonitrile dal peso molecolare. M a r a g l i a n o D o m e n i c o), Ann. chimica, 1955, **45**, № 6—8, 467—476 (итал.)

Исследовалась зависимость истинного и кажущегося уд. объема (соответственно V_r и V_a) полиакрилонитрила (I) от мол. веса M. I был получен окислительно-восстановительной полимеризацией в водн. фазе с применением $NaHSO_3$ и $K_2S_2O_8$ в качестве катализаторов. В интервале M от 10^4 до $8{,}5 \cdot 10^4$ V_r линейно возрастает с 0,825 до 0,955 *см³/г*, сохраняя далее неизменное значение. Этот результат объясняется уменьшением степени кристалличности I при увеличении M, что подтверждается измерениями коэфф. теплопроводности и рентгенографич. данными. Значения V_a определяются условиями, при которых происходит агломерация колл. частиц образующегося полимера. В указанных пределах MV_a очень резко возрастает (с 2,55 до 8,0), а при дальнейшем росте M — увеличивается медленно. Этот результат объясняется экранированием электрич. зарядов на молекулах выпадающего из эмульсии полимера за счет ионов катализаторов. Спец. серия опытов с добавками к эмульсии $MgSO_4$ показала, что с увеличением конц-ии этой соли M практически не изменяется, а V_a заметно падает; этот эффект тем сильнее, чем меньше M. Наличие электролитов приводит к образованию облака противоионов вокруг заряженных колл. частиц полимера, что облегчает их агрегацию за счет ван-дер-ваальсовых сил, причем плотность агрегатов увеличивается с ростом конц-ии электролита в системе. С. Ф.

43365. Соотношение между $[\eta]$ или $(\overline{R^2})^{3/2}$ и вторым вириальным коэффициентом. К р и г б а у м (Relationships between $[\eta]$ or $(R^2)^{3/2}$ and the second virial coefficient. K r i g b a u m W. R.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 88, 315—320 (англ.)

Используя результаты, полученные ранее (РЖХим, 1955, 42751 Flory P. J., Fox, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1904), автор вывел ур-ния зависимости $[\eta]$ и среднеквадратичного радиуса $\overline{R^2}$ (или среднеквадратичного расстояния между концами цепи $\overline{L^2}$) от второго вириального коэфф. A_2. На основе имеющихся в литературе данных о р-рах полистирола, поливинилацетата, полиизобутилена и полидиметилсилоксана показано, что $[\eta]$ и $(\overline{R^2})^{3/2}$ пропорциональны A_2. Начальный линейный характер этой зависимости предусматривается теорией, но для высоких значений A_2 он оказывается неожиданным. Пропорциональность между $[\eta]$ и $(\overline{R^2})^{3/2}$ во многих случаях нарушается более быстрым ростом последней величины. С. Г.

43366. К вопросу о взаимодействии полимеров с индивидуальными жидкостями и их смесями. Л и п а т о в С. М., М е е р с о н С. И., Сообщ. о науч. работах Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, вып. 3, 31—35

Исследованы теплоты взаимодействия нитроцеллюлозы (I) с бинарными смесями р-рителей. Показано, что при растворении I в смеси ацетон-этиловый спирт теплота взаимодействия Q пропорциональна молярной доле компонента смеси. В других случаях взаимодействие I с жидкостями сопровождается резко выраженными аномалиями и кривые зависимости теплового эффекта от состава смеси проходят через максимум или минимум, причем аномалии тем значительнее, чем больше разности полярностей компонентов. Характер зависимостей Q от состава смеси для смесей ацетон-бензол, трикрезилфосфат-бутилацетат, трикрезилфосфат-ацетон указывает, что при содержании ацетона (или бутилацетата) в смеси до ~50% величина Q мало отличается от теплоты взаимодействия с чистым ацетоном; при дальнейшем уменьшении содержания ацетона в смеси Q падает. Уменьшение Q объясняется авторами в этих случаях не характером распределения компонентов смеси, а образованием агрегатов полимерных молекул и выключением полярных групп из взаимодействия с ацетоном, т. е. принимается адсорбционный механизм поглощения р-рителя из смеси. Определение теплот взаимодействия при т-ре 50°, когда наступает полное растворение I в смесях, показывает, что Q не зависит от свойств жидкости и состава смесей. Таким образом, взаимодействие полимера с растворителями сводится к избирательному поглощению одного из компонентов смеси, если различия между компонентами очень велики, или к распределению обоих компонентов между молекулами полимера и р-рителя, если свойства компонентов близки между собой. Дано термодинамич. рассмотрение этого вопроса. Ю. Л.

43367. О термодиффузии в растворах высокополимеров. Л а н г х а м м е р, К в и ц ш (Über Thermodiffusion in Lösungen von Hochpolymeren. L a n g h a m m e r G., Q u i t z s c h K.), Makromolek. Chem., 1955, **17**, № 1, 74—76 (нем.)

Проведены предварительные опыты по термодиффузии р-ров коллодия, исследованной по методу Коршинга и Вирца (Korsching H., Wirtz K., Ber. Dtsch. chem. Ges. 1940, **73**, 249) с использованием двух коаксиальных стеклянных труб с эффективной разностью т-р 15—20°. Отношение $c_в : c_н$, ($c_в$ — конц-ия в верхней, «горячей» камере, $c_н$ — в нижней, «холодной» камере) составляет для образца с мол. в. $0{,}28 \cdot 10^5$ при продолжительности опыта 24, 48 и 72 часа соответственно 1,85; 2,70 и 3,10, а для образца с мол. в. $5{,}9 \cdot 10^5$ при тех же временах 2,92; 4,84 и 5,25 (начальная конц-ия 10 *г/л*). Величина $\gamma = c_в/c_н - 1$ возрастает со временем сначала линейно, а затем стремится к

пределу. Из начального наклона зависимости γ от времени может быть вычислена величина коэффициента Сорета $s = D'/D$ (D' — константа термодиффузии, D — константа изотермич. диффузии). С ростом мол. веса s возрастает, что дает возможность определять мол. веса по этому параметру. Мол. веса полимера в верхней и нижней камерах отличаются от исходного; эти изменения особенно заметны при каскадном методе исследования, что создает возможность проведения фракционирования с помощью термодиффузии. Ю. Л.

43368. **Определение молекулярных весов высокополимеров методом светорассеяния. Франк** (Die Bestimmung des Molekulargewichts von Hochpolymeren mit Hilfe der Lichtstreuung. Frank H. Peter), Gummi und Asbest. 1956, 9, № 1, 10, 12, 14, 16, 18 (нем.)

Популярный обзор. Библ. 37 назв. Ю. Л.

43369. **Влияние поперечного связывания и обрыва цепей на молекулярно-весовые распределения. Смолл** (The effects of crosslinking and chain scission on molecular weight distributions. Small P. A.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 89, 431—435 (англ.)

Иллюстрируется применение методов преобразования (в частности, преобразования Лапласа) к расчету молекулярно-весовых распределений, возникающих при беспорядочном поперечном связывании и обрыве цепей исходного полимера, напр. под действием ионизующих излучений. Метод основан на том, что лапласово преобразование результирующей весовой функции распределения по степеням полимеризации $mW_1(m)$ является вещественной положительной ветвью многозначной аналитич. функции вида $V(p) = \widetilde{W}_0[p + a - aV(p)]$, где $\widetilde{W}(p) = \int_0^\infty e^{-pm} W(m)dm$, a — степень поперечного связывания, а индекс «0» соответствует исходной функции распределения. a определяется таким образом, что среднее число новых связей, возникших в m-мере, равно am, а вероятность образования t связей задается функцией Пуассона. При положительных p $\widetilde{W}_1(p) < 1$ и $\to 0$ при $p \to \infty$. Дальнейший расчет основан на существовании простой связи между $\widetilde{W}_1(0)$ и гель-фракцией x, а именно ($p \equiv ax$) $\widetilde{W}_1(0) = \widetilde{W}_0(ax) = 1 - x$. Для примера произведен расчет $W_1(m)$ гипотетич. полимера с $W_0(m) = c^{r+1}m^r e^{-cm} r!$ $(r > 0)$. Результирующее распределение при поперечном связывании без обрывов удается представить в виде ряда $W_1(m) = \sum_{t=1}^{\infty} a^{t-1}c^{(r+1)t}m^{(r+2)t-2} \times \exp[-(a+c)m]/(rt+t-1)!t!$ (1), t-й член которого представляет собой парц. функцию распределения для сшитых молекул, состоящих из t исходных цепочек. Далее аналогичным образом рассчитывается $W_1(m)$ при беспорядочном (т. е. также характеризуемом пуассоновой функцией) обрыве «скелетных» С—С-связей. В предположении, что процессы обрыва и поперечного связывания протекают независимо друг от друга, можно по эксперим. зависимости между x и a, задаваемой в форме $x = \xi(ax)$, найти $\widetilde{W}_0(p)$ и соответственно $W_0(m)$. Математически проблема сводится к определению «поправки на обрывы» к ф-ле (1). Приведен пример расчета этой поправки и вкратце обсуждены возможные модификации приемов расчета. С. Ф.

43370. **Измерение молекулярного веса методом рассеяния света. Экспериментальная методика и интерпретация результатов. Клевердон, Харви, Лейкер, Смит** (Measurement of molecular weight by the light scattering method. Experimental procedure and interpretation of results. Cleverdon D., Harvey L., Laker D., Smith P. G.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 9, 503—509 (англ.)

Рассматривается влияние молекулярно-весового распределения полимеров на рассеяние света их р-рами. Если весовая фракция полимера с мол. весом x равна $w(x) = y^{\gamma+1}x^{\gamma}e^{-\gamma x}/\gamma!$ (Schulz G. V., Z. phys. Chem., 1935, **B30**, 379), где γ и y — константы, причем отношение средневесового и среднечисленного мол. весов $M_w : M_n = 1 + \gamma^{-1}$, то относительная интенсивность света, рассеянного под углом θ, равна $P(\theta) = 2/\bar{u}^2\{(\gamma+1)^{\gamma+1}/\gamma(\gamma+1+\bar{u})^{\gamma} - (\gamma+1)/(\gamma+\bar{u}) + \bar{u}\}$, где $\bar{u} = (8\pi^2/3)(\overline{R^2}/\lambda_0^2)\sin(\theta/2)$, $\overline{R^2}$ — средний квадрат радиуса инерции цепи, λ_0 — длина световой волны в р-ре. Это ур-ние показывает, что определение $\overline{R^2}$ методом асимметрии требует учета полидисперсности. Напр. при асимметрии $z = 1{,}2$ $R = 657$ А, если система монодисперсна ($\gamma = \infty$), и $R = 548$ А, если $\gamma = 1$. В то же время метод Цимма, состоящий в экстраполяции $P(\theta)$ к $\theta \to 0$, дает «z-среднее» значение R^2 независимо от вида молекулярно-весового распределения. Авторы измерили $P(\theta)$ в р-ре полистирола в толуоле при $\theta = 45$, 90 и 135° и обработали полученные данные с помощью метода асимметрии и метода Цимма. Для исследованного ими образца $M_w : M_n \approx 5$, так что $\gamma = 1/4$. В то время как значение M_w, полученное методом асимметрии ($328\,000 \pm 5000$), почти не зависит от γ и хорошо согласуется со значением, полученным методом Цимма ($326\,000 \pm 11\,000$), средневесовое и «z-среднее» значения R изменяются соответственно от 719 до 898 А и от 965 до 898 А при изменении γ от $1/4$ до бесконечности. Значение $R_z = (965 \pm 23)$А, полученное методом асимметрии при $\gamma = 1/4$, хорошо согласуется со значением $R_z = (974 \pm 59)$А, полученным методом Цимма. О. П.

43371. **Метод для оценки надежности рутинных молекулярных весов, определенных светорассеянием. Мастранджело, Клей, Фишман, Хейган, Лазрус, Загар** (Method for evaluating the reliability of routine molecular weightes determined by light scattering. Mastrangelo S. V. R., Clay Barbara, Fishman M. M., Hagan A. G., Lazrus Allan, Zagar Walter), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 2, 262—265 (англ.)

Описан метод оценки надежности рутинных измерений функций распределения по мол. весам $f(M)$ клинич. препаратов декстрана. $f(M)$ для каждого препарата вычисляется при сопоставлении определенных методов рассеяния света мол. весов $\overline{M}_w$ образца в целом и его предельных (тяжелой и легкой) 10%-ных фракций; при этом принимается, что во всех образцах $f(M)$ описывается модельной функцией Крэмера—Лансинга, параметры которой могут меняться от образца к образцу. Предлагается также ускоренная контрольная процедура. $\overline{M}_w$ легкой 10%-ной фракции однозначно связан с объемом метанола, необходимого для осаждения всего полимера, за исключением этой фракции. На основе большого числа измерений установлен вид зависимости $\overline{M}_w = 4907{,}4\,P + 276725$, где P — об. % метанола, необходимый для осаждения при стандартных условиях ($6{,}0 \pm 0{,}3$%-ный р-р при $25 \pm 0{,}05°$) 91% декстрана. В ограниченном интервале мол. весов $\overline{M}_w$ образца в целом связан с характеристич. вязкостью соотношением $\lg \overline{M}_w = 2{,}5714 \lg[\eta] + 6{,}3998$. После того как таким путем устанавливается надежность

значений $\overline{M}_w$ легкой фракции и образца в целом, по ним вычисляются параметры $f(M)$ и далее рассчитывается $\overline{M}_w$ тяжелой фракции и сравнивается с опытом. В случае больших расхождений для данного образца производятся контрольные измерения светорассеяния. Как правило, средние ошибки определения M_w легкой фракции и образца в целом не превышают соответственно 2 и 3,86%. Для тяжелой фракции эти расхождения больше, ввиду неполной адэкватности функции Крэмера — Лансинга истинному распределению $f(M)$. Повторные измерения производятся, если эти расхождения превышают 15%. С. Ф.

43372. **Определение молекулярно-весового распределения для поликапролактама.** **Чжан Дэ-хэ, Чэнь Кан, Цянь Жэнь-Юань** (聚自內醯胺的分子量分佈測定. 張德龢, 陳康, 錢人元), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 1, 63—68 (кит.; рез. англ.)

Дробным осаждением водой из 1%-ного р-ра полимера в 75%-ной HCOOH один образец разделен на пять, а другой — на восемь фракций. Среднечисленные мол. веса фракций определялись методом конечных групп (титрование р-ров фракций в бензиловом спирте 0,05 н. р-ром KOH при 175°). Дифференциальные кривые распределения обоих образцов характеризуются наличием очень острого пика и широкого распределения в низкомолекулярной области, что противоречит теории Флори (Flory P. J., Chem. Revs., 1946, **39**, 137) и не согласуется с теорией Бреслера, Коршака и др. (Докл. АН СССР, 1952, **87**, 961). И. П.

43373. **Вискозиметрическое определение молекулярного веса целлюлозы в растворе медно-этилендиаминового комплекса.** **Маркс** (Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung von Cellulose in Kupfer-Aethylendiamin. Marx M.), Makromolek. Chem., 1955, **16**, № 3, 157—176 (нем.)

Обнаружена хорошая растворимость целлюлозы (I) различных степеней полимеризации в р-рах медно-этилендиаминового комплекса (II) и устойчивость I к O_2 воздуха, что позволяет измерять вязкость в обычных условиях. Высказано предположение, что малая чувствительность I к O_2 обусловлена образованием в-в восстанавливающего характера при взаимодействии II с O_2. Изменение состава р-ра II не влияет заметно на растворяющую способность и стабильность (соотношение меди и основания менялось от 1 : 1,69 до 1 : 2,89 *моль/л* и содержание меди от 0,25 до 195 *моль/л*). Описан метод приготовления р-ра II : 128 *см*^{3} 70% технич. этилендиамина смешиваются с 0,4 *л* H_2O и после охлаждения добавляется 75 *г* сухого $Cu(OH)_2$. Смесь встряхивают 18 час. в атмосфере N_2, нерастворившийся осадок отделяют. Разбавлением водой в 2,8 раза получают р-р с 0,5 молярным содержанием Cu, используемый при измерениях вязкости. Определение зависимости η_{sp} от конц-ии I показало применимость к р-рам II ранее предложенного ур-ния: $Z_\eta = \eta_{sp}/(1 + K_\eta\ \eta_{sp})\,c$ (Schulz G. V., Blaschke F., J. pract. Chem., 1941, **158**, 136); K_η найдена равной 0,290. Отношение вязкости р-ров нитратов I в ацетоне к вязкости I в II равно 1,83 для всех 8 образцов. На основании этого отношения и установленной зависимости вязкости нитратов I от степени полимеризации найдена линейная графич. зависимость между вязкостью и степенью полимеризации I в р-ре II, что дает возможность непосредственно из Z_η определять степень полимеризации I. Р. К.

43374. **Фракционирование целлюлозы. Теоретические соображения.** **Скотт** (Fractional separation of cellulose. Theoretical considerations. Scott R.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 11, 2532—2537 (англ.)

Показано, что первые фракции при разделении методом осаждения содержат значительные кол-ва примесей низкомолекулярных фракций — в результате сильного набухания осадка. Для устранения этого явления рекомендуется проводить осаждение из сильно разб. р-ров. На примере смеси равных кол-в двух полимеров со степенью полимеризации 800 и 1200 рассмотрено влияние конц-ии полимера в р-ре при осаждении и показано, что с понижением конц-ии четкость разделения фракций несколько увеличивается. Нерационально производить разделение сразу на большое число фракций, особенно при осаждении из конц. р-ров; больший эффект дает повторное разделение фракций из 0,1% р-ров. Методы дробного осаждения и растворения не могут дать четкого разделения фракций, так как необходимое изменение условий осаждения может быть достигнуто только путем изменения конц-ии полимера в р-ре. Наиболее перспективен метод хроматографич. разделения. Е. К.

43375. **Образование колец и молекулярно-весовые распределения в полимерах с разветвленными цепями. I.** **Гаррис** (Ring formation and molecular weight distributions in branched-chain polymers. I. Harris Frank E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1518—1525 (англ.)

Теория молекулярно-весовых распределений в полимерах с разветвленными цепями развивается с учетом возможности внутримолекулярных р-ций, приводящих к образованию колец. Приближение к описанию поведения циклизующихся систем достигается с помощью двух моделей. Первая основана на допущении, что пространственные ограничения не влияют на вероятность или кол-во возможных структур; последнее рассчитывается простыми методами комбинаторики. При этом, однако, получается слишком большое число структур для больших молекул с многими кольцами и противоречащий опыту вывод о том, что образование колец благоприятствует выпадению геля. Согласно второй, более удовлетворительной модели, предполагается, что пространственные ограничения прямым образом определяют число возможностей каждой функциональной группы для внутримолекулярной конденсации; число концов, доступных данному концу для замыкания цикла, зависит только от плотности первых, а не от их общего числа (или, что то же, мол. веса). Таким образом удается учесть более или менее протяженные конфигурации растущих макромолекул, обусловленные термодинамич. факторами. Согласно этой модели, внутримолекулярные р-ции циклизации смещают точку гелеобразования в сторону бо́льших степеней завершенности полимеризации. В некоторых случаях, если объем системы превышает «критический объем», полностью растворимый продукт получается даже при 100%-ной конверсии. Подробно рассмотрено влияние ряда эксперим. параметров на результирующее молекулярновесовое распределение. С. Ф.

43376. **Новые работы по вязкости высокомолекулярных растворов. (Форма и размеры частиц).** **Моли** (Neuere Arbeiten über die Viskosität von hochmolekularen Lösungen (Teilchen-Größe und Form. Moli W. L. H.), Kolloid. Z., 1953, **132**, № 1, 35—44 (нем.) Обзор. Библ. 105 назв. Х. Б.

43377. **Новый метод определения внутренней вязкости цепной макромолекулы по измерению двулучепреломления течения.** **Серф** (Une nouvelle méthode pour déterminer la viscosité interne d'une macromolécule en chaîne par des mesures de biréfringence d'écoulement. Cerf Roger), C. r. Acad. sci., 1953, **237**, № 13, 652—654 (франц.)

Автор применяет развитую им ранее (J. Chem. Phys., 1951, 48, 59, 85) теорию упругой сферы для определения параметров цепной макромолекулы по измерению

двулучепреломления течения при высоких градиентах скорости G. Для монодисперсного бесконечно разб. р-ра предельный угол погасания χ_0 (при $G \to \infty$) определяется ур-нием: $\sin 2\chi_0 = 2P_L\eta_0 / P(2\eta_0 + \eta_i)$, в котором P_L и P — константы, η_0 — вязкость р-рителя, η_i — внутренняя вязкость частицы. Отношение P_L / P определяется по изменениям $\Delta\eta$ с массовой конц-ией. Используя результаты работы В. Цветкова и Э. Фрисман (Acta physicochimica U. R. S. S., 1945, **20**, 61) по двулучепреломлению р-ров полиизобутилена, автор показывает удовлетворительное согласие эксперим. и рассчитанных значений χ_0. И. С.

43378. Вязкость, седиментация и светорассеяние фракций гидролизованного декстрана. **Сенти, Хелман, Людвиг, Бабкок, Тобин, Гласс, Ламбертс** (Viscosity, Sedimentation, and light-scattering properties of fractions of an acid-hydrolyzed dextran. Senti F. R., Hellman N. N., Ludwig N. H., Babcock G. E., Tobin R., Glass C. A., Lamberts B. L.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 86, 527—546 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучены вязкость, седиментация и светорассеяние водн. р-ров 24 фракций декстрана с мол. весами 17 700 — 9 500 000. Фракции были выделены гидролизом и последующим фракционированием гидролизатов с применением этанола в качестве осадителя из декстрана, полученного бактериальной ферментацией сахарозы. Из измерений светорассеяния были определены средневесовые мол. веса фракций M_W и среднеквадратичные радиусы макромолекул R; для некоторых фракций определялись также среднечисленные мол. веса M_n методом конечных групп. Зависимость характеристич. вязкости $[\eta]$ от мол. веса до значений $M \sim 100\,000$ выражается ур-ниями: $[\eta] = 9{,}78 \cdot 10^{-4} M_W^{0{,}50}$ и $[\eta] = 1{,}09 \cdot 10^{-3} M_n^{0{,}50}$. Ур-ние зависимости константы седиментации S_{20}^0 от M_W, справедливое в области мол. весов $18\,000 < M_W < 400\,000$, имеет вид $S_{20}^0 = 0{,}0245\, M_W^{0{,}44}$. Зависимость мол. весов от R выражается ур-нием $R = 0{,}66\, M_W^{0{,}43}$. На основании установленного характера зависимости $[\eta]$, S_{20}^0 и R от M, а также величин гидродинамич. константы K', полученной из концентрационной зависимости вязкости, сделано заключение о разветвленной структуре макромолекул декстрана. Вычисленные из эксперим. данных значения универсальной константы Φ' Флори оказались больше значений, полученных в других работах для линейных полимеров, что авторы объясняют различием отношения среднеквадратичных радиусов макромолекул, вычисляемых по данным светорассеяния, к гидродинамич. радиусам, определяющим $[\eta]$, для линейных и разветвленных макромолекул. Учет этого различия дает возможность получить на основании результатов (РЖХим, 1954, 10385) новые значения $g = R^2_{разв} / R^2_{лин}$ отношения среднеквадратичных радиусов разветвленных макромолекул декстрана к соответствующим величинам для линейных молекул, позволяющие предложить модель разветвлений в молекуле декстрана. И. П.

43379. Двулучепреломление в потоке декстранов, полученных на культурах ***Leuconostoc mesenteroides.*** **Ян Жэнь-цзи, Фостер** (Streaming birefringence behavior of dextrans produced by *Leuconostoc mesenteroides.* Yang Jen Tsi, Foster Joseph F.), J. Polymer Sci., 1955, 18, № 87, 1—15 (англ.; рез. нем., франц.)

Фракции различных мол. весов нативного и деградированного декстрана, полученного на бактериальных культурах *Leuconostoc mesenteroides*, исследовались методом двулучепреломления в потоке. В качестве р-рителей использовались: вода, водн. р-р NaOH, формамид и этилендиамин. Во всех случаях в различных пропорциях добавлялся глицерин с целью варьирования вязкости р-ров. Различная степень набухания молекул декстрана в указанных р-рителях не отражается на характере двулучепреломления, которое во всех случаях было одинаковым. Подробные исследования были проведены в смеси этилендиамин-глицерин (1 : 1 по весу). Собственное двулучепреломление этого р-рителя, с углом экстинкции χ, близким к нулю, не вносит заметной погрешности в измерения при конц-иях декстрана $c > 0{,}5\%$. При меньших c следует исправлять χ р-ра на собственное двулучепреломление р-рителя. Исправленные значения χ не зависят от c в интервале 0,0—2,5%. Зависимость χ от т-ры также практически отсутствует. Зависимость χ от градиента скорости G оказывается значительно слабее, чем можно было ожидать для р-ра гомог. жестких молекул. Опыты с узкими фракциями исключают влияние гетерогенности, поэтому указанный результат приписывается деформируемости молекул декстрана. Коэфф. вращательной диффузии фракций были получены путем обычной экстраполяции к $G = 0$; они удовлетворительно коррелируют с соответствующими значениями мол. веса и характеристич. вязкости $[\eta]$. «Приведенное двулучепреломление» (динамооптич. постоянная) фракций всегда пропорционально их $[\eta]$. При высоких G углы χ приближаются к некоторому (нижнему) пределу, который также связан с $[\eta]$ эмпирич. соотношением $\chi_{lim} = 24 / [\eta]^{1/4}$. Результаты обсуждены на основе существующих теорий, но без каких-либо окончательных выводов. С. Ф.

43380. Растворимость высокоацетилированной ацетилцеллюлозы в смесях метиленхлорида со спиртами. **Подгородецкий Е. К., Савицкая В. А.** Сообщ. о науч. работах Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, вып. 3, 40—42

Растворяющая способность смесей метиленхлорида со спиртами по отношению к триацетату целлюлозы, полученному гомог. (I) и гетерог. (II) ацетилированием, охарактеризована величиной вязкости 8%-ных р-ров. Увеличение содержания спирта в смеси для исследованных метилового, этилового, бутилового и амилового спиртов приводит к снижению вязкости. По значению вязкостей р-ров I исследованные смеси можно расположить в ряд по растворяющей способности: этиловый, метиловый, бутиловый спирты. Для р-ров в смеси 85% метилхлорида и 15% спирта определены значения $\eta_{уд} / c$ в зависимости от конц-ии, найдена характеристич. вязкость $[\eta]$ и константы взаимодействия Хаггинса K^1. Наименьшую $[\eta]$ и наибольшую K^1 для II имеют смеси с этиловым спиртом. Растворяющая способность смеси с метиловым и этиловым спиртом одинакова для II, но значения K^1 не совпадают. Ю. Л.

43381. О пептизации лигнина. **Бузаг, Тар** (Über die Peptisation des Lignins. Buzágh A., Tar Ildikó), Kolloid-Z., 1955, **144**, № 1-3, 45—48 (нем.)

Процесс экстрагирования лигнина спирт. р-рами NaOH и диоксаном из ржаной соломы, сосновых опилок и торфа протекает аналогично процессу экстрагирования гуминовой к-ты, следуя правилу осадков Оствальда — Бузага для пептизации р-рителями: с увеличением кол-ва осадка растворимость сначала линейно возрастает, достигает максимума, затем постепенно понижается и далее остается постоянной. Содержание метоксильных групп в растворенной части (~12,9%) меньше, чем в исходном продукте (14,04%), и не

зависит от способа экстракции. Эквивалентный вес лигнина, экстрагированного в условиях, соответствующих максимуму на кривой пептизации, выше, чем эквивалентный вес препаратов, полученных в условиях, соответствующих горизонтальной части этой кривой, и в отличие от последних сильно зависит от кол-ва осадка и от исходной конц-ии пептизатора, изменяясь в пределах 300—900. Аналогичная зависимость наблюдается и для осмотически определяемого мицеллярного веса, изменяющегося для разных препаратов от 6000 до 12 000, а также для чисел коагуляции лигнина хлоридами одновалентных и двухвалентных металлов. Пептизируемость лигнина сильно уменьшается в присутствии этих электролитов. Как для чисел коагуляции, так и для пептизируемости наблюдается зависимость, соответствующая правилу валентности Шульце — Гарди и лиотропному ряду ионов. С. Г.

43382. Аномальное преломление в растворах полиэлектролитов. Судзуки, Мацуда (Abnormal refractivity of polyelectrolyte solutions. Suzuki Keizo, Matsuda Hideomi), J. Polymer Sci., 1955, 18, № 90, 595 (англ.)

На р-ре полистирол-сульфоновой к-ты показано, что нелинейность зависимости Δn — разности показателей преломления р-ра и чистой воды — от конц-ии р-ра исчезает при добавлении в р-р постороннего электролита. Аномальная зависимость Δn от конц-ии объясняется авторами поведением противоионов, находящихся на больших расстояниях от полииона в разб. р-рах и вблизи от него в присутствии посторонних солей. Ю. Л.

43383. Полифосфаты как полиэлектролиты. II. Вязкость водных растворов солей Грема. Страусс, Смит (Polyphosphates as polyelectrolytes. II. Viscosity of aqueous solutions of graham's salts. Strauss Ulrich P., Smith Edward H.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 24, 6186—6188 (англ.)

Измерение вязкости водн. р-ров полифосфатов Na (I) с мол. в. 7 400 — 18 200, приготовленных по способу, описанному ранее (Сообщение I, РЖХим, 1954, 33990), показало справедливость ур-ния Фуосса (Fuoss R. M., J. Polymer Sci., 1948, 3, 603): $\eta_{sp}/C = D + A/1 + B\sqrt{C}$, где η_{sp} — уд. вязкость; C — конц-ия в *г*/100 *мл*; A, B и D — константы для каждого образца. Из ур-ния следует, что характеристич. вязкость η_{sp}/C при $C \to 0$ равна $A + D$, а так как D мала, то практически равна A. $A = 2{,}0 \cdot 10^{-7} M^{1.87}$, где M — мол. вес. Показатель 1,87 близок к полученному теоретически для жестких палочкообразных молекул (Kirkwood J. G., Auer P. L., J. Chem. Phys., 1951, 19, 281). Параметр B, определяющий степень влияния C, зависит от M. $B = 0{,}15\ M^{0.56}$; D растет с увеличением M, совпадая с вязкостью р-ров I в 0,35 н. NaBr, в которых отсутствует взаимодействие звеньев молекул полимеров. Длина L полностью вытянутых молекул, рассчитанная из M, хорошо совпадает с длиной (R) молекул $R^3 = MA/2{,}1 \cdot 10^{21}$ (Flory P. J., Fox T. G., J. Polymer Sci., 1950, 5, 745). Полученные результаты подтверждают линейное неразветвленное строение цепей I в р-рах. Б. Ш.

43384. Полиамфолит с различным распределением заряда. Штуц, Дёйель (Polyampholyte mit verschiedener Ladungsverteilung. Stutz E., Deuel H.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 7, 1757—1763 (нем.; рез. англ.)

Частичный щел. гидролиз метилового эфира полигалактоновой к-ты дает продукты, в которых группы —COOH (I) и —$COOCH_3$ (II) распределяются поочередно вдоль молекулярной цепи. Ферментативный гидролиз дает продукты, в которых группы I и II совместно объединяются в блоки. Метиловый эфир полигалактоновой к-ты частично вступает к р-цию с диамином, давая полиамфолит (П) с различным числом групп I и — NH_2 (III) вдоль молекулярной цепи. П, приготовленный из этилендиамина и показывающий попеременное распределение групп I и III, нерастворим в H_2O при pH 2—8. П перемещается к аноду в сильнощел. р-ре и к катоду — в сильнокислом. Р-ры П довольно стойки по отношению к электролитам. П с боковым распределением групп I и III растворяется только при высоких pH и почти не обнаруживает никакой электрофоретич. миграции. В р-рах П очень чувствителен к электролитам. Уменьшение отношения I : III способствует растворимости при низких pH. Длина боковых цепей производных гексаметилендиамина делает такие П менее чувствительными к электролитам и более растворимыми в H_2O. А. Г.

43385. Диффузия растворенных газов через мембраны. I. Диффузия кислорода через мембраны из различных полимеров. Риус, Тордесильяс (Difusión de gases disueltos a traves de membranas. I. Difusión de oxígeno a través de membranas de diversos polímeros. Ríus A., Tordesillas I. M.), An. Real. soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 11, 593—604 (исп.)

Исследована диффузия кислорода, растворенного в водн. р-ре KCl (0,2 н.), через мембраны различной толщины из полиэтилена, полиэтилентерефталата, бутирацетата целлюлозы, триацетилцеллюлозы и винилита (сополимер винилацетата и винилхлорида). На основе анализа процессов диффузии газа через мембрану и рассмотрения кинетики процесса выведено простое ур-ние, связывающее конц-ию газа в более разб. р-ре с длительностью процесса; интегрирование этого ур-ния дает: $\ln[(c_1 - c_2)/c_1] = D\sigma A/Vh$, где c_1 и c_2 — конц-ии газа во «внутреннем» и «внешнем» р-рах, D — коэфф. диффузии, σ — отношение конц-ий газа в мембране и внутреннем р-ре, A — площадь и h — толщина мембраны, V — объем внешнего р-ра. Эта зависимость была подтверждена на опыте. Сравнение коэфф. проницаемости показывает, что прохождение растворенных в водн. р-рителях газов через мембраны не отличается существенно от прохождения газов или газовых смесей в обычных условиях. Отсюда следует, что основным процессом, происходящим при проникновении газов через мембрану, является именно диффузия, а не какие-либо поверхностные процессы. Дополнительным подтверждением этой точки зрения служит показанная на опыте простая зависимость $Q \sim h^{-1}$ между коэфф. проницаемости (Q) и толщиной мембраны (h). С. Ф.

43386. Теплоемкости, удельные объемы, температуропроводность и теплопроводность высокополимеров. II. Зависимость от длины цепи для фракционированных полистиролов. Иберрейтер, Отто-Лаупенмюлен (Spezifische Wärme, spezifisches Volumen, Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren. II. Kettenlängenabhängigkeit bei fraktionierten polystyrolen. Ueberreiter Kurt, Otto-Laupenmuhlen Evelyn), Z. Naturforsch., 1953, 8a, № 10, 664—673 (нем.)

В интервале т-р от —16 до + 18° определены теплоемкости 3 фракций полистирола мол. весов 860, 2300 и 3650 в зависимости от т-ры. Кривые $C_p - T$ совпадают друг с другом ниже т-ры стеклования T_g; выше T_g наблюдается зависимость C_p от мол. веса вида $C_p = a - b/M$. Низкомолекулярный полистирол имеет ниже T_g минимум C_p. Даны эмпирич. ур-ния, связывающие значения теплоемкости в точках перегиба — в стеклообразном состоянии a_g, в фиксированно-жидком

состоянии a_f и значения $(\partial C_p / \partial T)_g$ и $(\partial C_p / \partial T)_f$ с мол. весом. Авторы считают, что значение C_p ниже T_g можно представить как сумму функций Дебая и Планка — Эйнштейна; выше T_g такое представление невозможно, что связано с возникновением в цепях крутильных колебаний и образованием в молекулах стоячих волн. Различная возможность колебаний более свободных концов молекул по сравнению со средними членами цепей позволяет описывать такие системы как квазибинарные, состоящие из концевых и средних участков цепи. Соотношение этих «компонентов» зависит от мол. веса, что приводит к зависимости C_p от мол. веса. Полученные зависимости обсуждены с позиций развитых представлений. Измерена температуропроводность a фракций в зависимости от т-ры и мол. веса. Значения a при T_g не зависят от мол. веса, что обусловлено одинаковым характером крутильных колебаний при T_g. При переходе в состояние с фиксированно-жидкой структурой в связи с изменением характера теплового движения a падает. В целом во всей области т-р a зависит от мол. веса. Из значений уд. объемов и теплоемкостей найдены значения теплопроводностей по ур-нию $\lambda = aC_p / v$; λ имеет максимум при T_g. Зависимость λ от M наблюдается лишь выше T_g. Ю. Л.

43387. Теплоемкость, удельный объем, температуропроводность и теплопроводность высокополимеров. Часть III. Полистирол, структурированный дивинилбензолом. Юберрейтер, Отто-Лаупенмюлен (Spezifische Wärme, spezifisches Volumen, Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren. Teil III. Mit Divinylbenzol vernetzte Polystyrole. Ueberreiter Kurt, Otto-Laupenmühlen Evelyn), Kolloid-Z., 1953, **133**, № 1, 26—32 (нем.)

С целью определения особенностей строения структурированного полистирола исследована зависимость уд. объема (v), температуропроводности (a), теплоемкости (C_p) и теплопроводности (λ) образцов полимера, полученных совместной полимеризацией стирола (**I**) и *n*-дивинилбензола (**II**), от т-ры (0—200°) и состава исходной смеси мономеров, содержащей 5,9 и 15 мол. % **II**. Образцы для измерения физ. свойств получены полимеризацией исходных смесей при 200° без применения катализатора. Методика измерений описана ранее (Ueberreiter K., Orthmann H. J., Z. Naturforsch., 1950, **5a**, 101). Исследована также кинетика р-ции сополимеризации **I** и **II**. Прямые $v(T)$ имеют излом при т-рах, принятых за т-ру стеклования (T_c), причем T_c хорошо согласуются с полученной ранее ф-лой (Ueberreiter K., Kanig G., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 399) $T_c = 355 + 586 / Me$, в которой Me — величина, характеризующая размер «петли» трехмерной сетки, измеряемая числом C-атомов в главной цепи полимера, заключенных между узлами сетки, т. е. между дивинилбензольными мостиками; средняя величина Me находится из стехиометрич. соотношения **I** и **II** в полимере: для образцов, содержащих 5,9 и 15 мол. % **II**, она равна соответственно 20, 11 и 7 C-атомов. Кривые $a(T)$ имеют три скачка, каждый из которых осуществляется в некотором температурном интервале. Первый скачок (Δa_1), очень небольшой по величине, происходит в интервале т-р 40—60°, второй скачок (Δa_2), весьма значительный, при 60—105°, третий скачок (Δa_3) — при 110—170°, по своей величине равный Δa_2. В результате рассмотрения особенностей хода кривых $a(T)$ авторы заключают, что исследованные образцы сшитого полистирола состоят из двух взаимно переплетающихся структурных сеток — основной и добавочной. Возбуждение вращательных колебаний в основной сетке происходит при T_c образцов, величины которых определены по кривым $v(T)$; T_c отвечают т-рам, при которых имеет место Δa_1. Содержание добавочной сетки в исследованных полимерах очень мало, но эта сетка имеет большую величину Me (для образцов, содержащих, соответственно 5, 9 и 15 мол. % **II** > 120, ≈ 90 и ≈ 60); поэтому скачки Δa_2, которые отвечают возбуждению вращательных колебаний в этой дополнительной сетке, значительны по своей величине. Скачки Δa_1 авторы связывают с наличием в сетке «бахромы», т. е. ответвлений со свободными концами; средняя длина таких ответвлений составляет 26 С-атомов. Наличие в исследованных образцах структурированного полистирола добавочной структурной сетки подтверждается также анализом хода кривых $c_p(T)$ и $\lambda(T)$. Для определения условий возникновения подобных добавочных структур была исследована кинетика процесса сополимеризации **I** и **II** при разном соотношении последних в смесях (содержание **II** составляло в этих опытах 3; 5; 7 и 9 мол. %), к которым были добавлены также различные кол-ва перекиси бензоила — от 0,01 до 0,3 мол. %. Кинетич. кривые, полученные для смесей, содержащих 0,01 мол. % катализатора, имеют два хорошо заметных разрыва, которые связаны с образованием гелей (гель-точки). Первую гель-точку, наблюдаемую независимо от соотношения **I** и **II** в смесях при степени превращения 50%, авторы связывают с образованием основной структурной сетки; вторая гель-точка, наблюдаемая в конце р-ции, отвечает возникновению добавочной структуры, которая образуется за счет взаимодействия избытка **I** с остатком **II**. С возрастанием скорости сополимеризации вторые гель-точки делаются менее заметными и при содержании перекиси бензоила более 0,1 мол. % исчезают совсем. Б. Ц.

43388. Рассеяние рентгеновских лучей малыми частицами в волокнах. II. Радиальное распределение микрокристаллитов. Хейн (Small particle X-ray scattering by fibers. II. Radial distribution of microcrystallites. Heyn A. N. J.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 9, 1113—1120 (англ.)

Метод рассеяния рентгеновских лучей при малых углах применен для изучения распределения микрокристаллитов в волокнах искусств. шелка и джута. Обработка эксперим. данных произведена на основе синтеза Фурье, что дало возможность найти функции радиального распределения частиц в горизонтальной плоскости, т. е. изменения их статистич. числа на разных расстояниях от центра любой частицы. Анализ кривых распределения приводит авторов к выводу об упорядоченном пространственном расположении однородных по размеру частиц, имеющих цилиндрическую форму. Эти частицы плотно упакованы в сухом искусств. волокне не содержащем аморфного в-ва. В набухшем волокне частицы разделены, но сохраняют правильное расположение. В джуте частицы не соприкасаются, и пространство между кристаллитами заполнено аморфной целлюлозой и лигнином. Полученные колич. данные подтверждают высказанное авторами в предыдущей работе (см. предыдущее сообщение РЖХим, 1956, 25876) качеств. объяснение различия рентгенограмм сухого и набухшего волокна. С увеличением степени набухания уменьшается и далее полностью элиминируется роль межчастичных интерференций, что создает возможность эксперим. определения размера и формы частиц. Сопоставляя данные о размере частиц с кривыми распределения, авторы рассчитывают степень кристалличности волокон, составляющую для джута 64%. С. Г.

43389. Техника диффракции рентгеновских лучей, принятая для исследования органических волокон. Легран (Techniques de diffraction de rayons X

appropriées à l'étude des fibres organiques. Legrand Ch.), Kolloid-Z., 1955, **140**, № 2/3, 112—120 (франц.; рез. нем.)

Описываются три взаимодополняющие диффракционные камеры для рентгеновского исследования волокнистых в-в. Первая, цилиндрич. камера с фокусированным монохроматич. излучением, обеспечиваемым применением изогнутого кристалла, служит в основном для точного определения изменений структурного звена и степени кристалличности при различной хим. обработке волокна. Вторая камера, позволяющая работать в вакууме, предназначается для исследования преимущественной ориентации (Fe — K_α излучение) и дает возможность регистрировать интерференции, соответствующие межплоскостным расстояниям порядка 60 A. Камера снабжена точным установочным приспособлением. Третья, коаксиальная камера, в которой цилиндрич. пленка расположена коаксиально первичному пучку, позволяет, на основании данных распределения интенсивности рассеяния вдоль дуги интерференции, исследовать ориентацию различных кристаллографич. плоскостей, в особенности при изучении рассеяния под большими углами. О. И.

43390. К вопросу об изучении сухой и влажной целлюлозы при помощи диффракции рентгеновских лучей волокнами рами. Анценбергер, Фурне, Роге (Contribution à l'étude de la cellulose sèche et mouillée à l'aide de la diffraction des rayons X par la ramie. Antzenberger Paulette, Fournet Gérard, Rogué Jean), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 8, 47—54 (франц.; рез. англ., нем.)

Приводится сравнение опытных кривых распределения электронной плотности, полученных фотометрированием полных экваториальных диаграмм сухого и влажного рами в угловом интервале 6—65° (монохроматич. излучение Cu—K_α) с теоретич. кривой, вычисленной для модели целлюлозы Мейера и Миша. Сухая целлюлоза показывает сравнительную гомогенность электронной плотности в плоскости, перпендикулярной оси волокна при значительной беспорядочности сетки на малых расстояниях. Влажное рами характеризуется увеличением гетерогенности электронной плотности и наличием высококристаллич. зон (почти полностью соответствующих модели Мейера и Миша), диаметр которых составляет ~100 A. О. И.

43391. Тонкая структура срезов крахмальных гранул. Уистлер, Тернер (Fine structure of starch granule sections. Whistler Roy L., Turner E. S.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 87, 153—156 (англ.)

Приведены данные электронномикроскопического исследования тонких срезов крахмальных гранул. На микрофотографиях хорошо видны кольцеобразные концентрич. слои и центральные полости, наблюдавшиеся и ранее. Обнаружен распад слоев (в тангенциальном направлении) на «комки» плотного в-ва, нередко обладающие радиальной непрерывностью, и наличие тонких, напоминающих ожерелье, прожилок, которые могут быть отдельными мицеллами и достигать диаметра 180—250 A и длины 2500 A. Миним. размеры комков составляют от 0,1 до 0,15 μ в ширину, а длина их соответствует толщине кольцевых слоев, т. е. от 0,3 до 0,5 μ. Эти комки весьма неоднородны и недостаточно ясно очерчены; иногда они сливаются, образуя более крупные сегменты. Не исключено, что это слияние носит случайный характер. С. Ф.

43392. Сообщение о возможности определения степени полимеризации кристаллических веществ посредством рентгенографии. Андресс, Фишер (Notiz über die Möglichkeit, den Polymerisationsgrad kristallisierter Stoffe auf röntgenographischem Wege zu ermitteln. Andress K. R., Fischer K.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 1, 13 (нем.)

Зная число молекул в примитивной элементарной ячейке Z и пространственную группу, можно определить степень полимеризации *n*, которая может быть только целочисленным делителем *Z* или равна «∞». Из пространственной группы известно численное значение (*a*, *b*, *c*...) различных положений точек ячейки и, следовательно, *n* может быть равна только 1 или *Z* / *a*, или *Z* / *b*, или *Z* / *c* ..., или «∞». Метод не требует вычисления координат атомов и может быть использован при невозможности определения *n* хим. путем. О. И.

43393. Изменение угла скрещивания пленочных текстур при пластической деформации и набухании и происходящее при этом изменение двулучепреломления. Учебные опыты с «супротермом». Шмидт (Änderung des Kreuzungswinkels von Filmtextur durch plastische Deformation und Quellung und der begleitende Wandel der Doppelbrechung. Unterrichtsversuche an Suprotherm. Schmidt W. J.), Kolloid-Z., 1955, **144**, № 1-3, 3—12 (нем.)

Листы супротерма (поливинилхлорид, не содержащий пластификатора) обладают пленочной текстурой. Молекулы полимера вытянуты преимущественно в направлении каландрования, и пленка обладает двулучепреломлением. Вырезанные из листов супротерма толщиной 0,15 *мм* продольные и поперечные полоски являются удобным объектом для демонстрации с помощью поляризационного микроскопа изменения ориентации молекул при пластич. деформации и набухании в р-рителях. И. С

43394. Сферолитная структура кристаллических полимеров. Часть 3. Геометрические факторы при росте сферолитов и тонкая структура. Келлер, Уэринг (The spherulitic structure of crystalline polymers. Part III. Geometrical factors in spherulitic growth and the fine-structure. Keller A., Waring J. R. S.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 86, 447—472 (англ.; рез. франц., нем.)

Ранее было показано (РЖХим, 1956, 21849), что сферолиты полимеров представляют собой радиальные спиральные образования. Рассмотрение литературных данных и прямые наблюдения, сделанные авторами на полимерах и простых органич. в-вах, позволяют заключить, что сферолиты образуются путем правильного разветвления фибриллярных кристаллов, приводящего к возникновению сферич. тела. Разветвления фибрилл повторяются на определенных расстояниях *d* по длине фибриллы и под определенным углом Φ по всему сферолиту. Такой механизм образования сферолитов имеет место для различных в-в, в частности для резорцина и полигексаметиленсебацамида. Образование сферолита путем разветвлений приводит к возникновению в центре сферолита двух круговых впадин. Структура 3-мерного сферолита в соответствии с предложенным механизмом образования характеризуется величиной периода повторяемости *d*, угла разветвления Φ и угла ψ, определяющего отклонение каждой новой ветви от плоскости, определяемой двумя предыдущими ветвями. Принимая, что направление отклонения всегда одно и то же, и изменяя отношение Φ : ψ, можно построить различные структуры сферолитов в соответствии с наблюдаемыми экспериментально, что показано на примере сферолитов полигексаметиленсебацамида и полиэтилентерефталата. На примере гуттаперчи исследованы переходы от 2-мерных сферолитных образований к 3-мерным, в зависимости от толщины кристаллизующегося слоя. Если толщина индивидуальных кристаллич. фибрилл сравнима с толщиной кристаллизующегося слоя, то наблюдается образование 2-мер-

ных структур; при этом $\psi = 0$. Образовавшиеся сферолиты характеризуются тонкой радиальной структурой. В ряде случаев можно наблюдать клинообразное расположение радиальных спиральных элементов, состоящих из тонких фибрилл. На основе принципа правильного разветвления с учетом взаимных помех росту фибрилл рассмотрен дальнейший рост сферолитов после того, как уже образовалось сферич. тело. При таком росте, как показывают наблюдения, радиальные спирали, образованные за счет разветвлений («спирали большого размера»), не являются самостоятельными структурными единицами, но представляют собой часть связанной сетки. Исследование тонкой структуры фибрилл показывает наличие значительной их извитости. Возможной причиной возникновения «спиралей малого размера» являются искажения кристаллич. решетки полимера. Обсуждены причины роста спиральных образований. Одной из них является различие скоростей роста с двух сторон фибриллы, обусловленное структурной асимметрией. Разветвления фибрилл могут происходить в местах разрыва искаженного кристалла. Рассматривая морфологию кристаллизации в полимерах, авторы приходят к выводу, что кристаллизация полимеров представляет собой спец. случай образования кристаллич. агрегатов в вязкой среде. Ю. Л.

43395. **Кристалличность твердых высокополимеров. I. Кристалличность пленок поливинилового спирта.** **Тадокоро, Сэки, Нитта** (The crystallinity of solid high polymers. I. The crystallinity of polyvinyl alcohol film. Tadokoro Hiroyuki, Seki Syûzô, Nitta, Isamu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 8, 559—564 (англ.)

Определены плотности, изотермы сорбции водяных паров и изучены ИК-спектры пленок поливинилового спирта, подвергнутых различной тепловой обработке при т-рах 100, 160, 193° и не подвергавшихся термообработке. На основании полученных данных определены степени кристалличности исследованных образцов. Для определений по плотности авторы использовали значения плотности кристаллич. фазы, определенные рентгенографически; для оценки из сорбционных свойств применен метод (Hailwood A. J., Horrobin S., Trans. Faraday Soc., 1946, **B42**, 84; Howsmon J. A., Text. Res. J., 1949, **19**, 52). По ИК-спектрам степень кристалличности оценивалась по полосе поглощения 1146 *см*$^{-1}$. Величины кристалличности, найденные различными методами, находятся в удовлетворительном согласии. С увеличением т-ры обработки пленки кристалличность возрастает. Образцы, прогретые при 193°, по кристалличности отклоняются от найденной линейной зависимости между степенью кристалличности и плотностью, что авторы объясняют хим. изменениями при нагреве, наличие которых подтверждено УФ-спектрами пленок. Ю. Л.

43396. **Механизм кристаллизации в полимерах.** **Флори, Мак-Интайр** (Mechanism of crystallization in polymers. Flory P. J., McIntyre A. D.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 90, 592—594 (англ.)

Наблюдениями с помощью поляризационного микроскопа определены скорости зародышеобразования k_n (по числу возникших сферолитов) и скорости роста сферолитов k_g при кристаллизации полигексаметиленсебацата в интервале т-р, которые на 8—13° ниже т-ры плавления. Показано, что при данной т-ре величина индукционного периода перед началом зародышеобразования изменяется обратно пропорционально скорости зародышеобразования, что авторы объясняют низкой скоростью роста зародышей перед принятием ими формы сфероида. Величина $k_n k_g^3$ приблизительно равна константе скорости кристаллизации, определяемой дилатометрически. Температурные коэфф. k_n и k_g близки между собой, что является неожиданным в свете представлений, развитых ранее (РЖХим, 1955, 31404). Большие величины температурных коэфф. объясняются характером процессов зародышеобразования; авторы считают, что большие значения скорости роста сферолитов определяются вторичными процессами образования зародышей на поверхности сферолита, так как кристаллиты на поверхности сферолита понижают критич. свободную энергию возникновения зародышей. Это увеличивает скорость вторичного зародышеобразования на поверхности сферолита, и кристаллизация протекает за счет роста сферолитов от вторичных зародышей. Ю. Л.

43397. **К кристаллизации высокополимеров.** **Енкель** (Zur Kristallisation der Hochpolymeren. Jenckel E.), Techn. Mitt., 1955, **48**, № 11-12, 547—550 (нем.)

Обзор работ автора, рассматривающего кристаллизацию в полимерах как однофазное превращение. Библ. 9 назв. Ю. Л.

43398. **О фазовом состоянии волокна из полиакрилонитрила и структурных изменениях при его ориентации.** **Михайлов Н. В., Клесман В. О.**, Сообщ. о науч. работах Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, вып. 3, 43—45

На основании непрерывного изменения картины рентгеновской диффракции при ориентации волокна из полиакрилонитрила, характера зависимости упрочнения волокна от удлинения и термографич. кривых нагревания и охлаждения делается вывод об аморфной природе изотропного и ориентированного полиакрилонитрильного волокна. Ю. Л.

43399. **Газопроницаемость кристаллизующихся полимеров.** **Рейтлингер С. А., Ярхо И. С.**, Коллоид. ж., 1955, **17**, № 5, 387—390

С целью изучения влияния степени кристалличности полимеров на их газопроницаемость (ГП) исследовалась ГП гуттаперчи (I), полиэтилена (II) и полиамида (III) в неориентированном и ориентированном состояниях по отношению к H_2, O_2 и CO_2. ГП этих полимеров в неориентированном состоянии уменьшается от I к III, что объясняется как повышением степени кристалличности, так и увеличением межмолекулярных сил в аморфной части кристаллизующихся полимеров. При растяжении пленок I, II и III их газопроницаемость уменьшается вследствие ориентации и повышения степени кристалличности полимеров. При этом энергия активации проницаемости E_p (*ккал/моль*) по отношению к H_2 увеличивается: для I от 9,7 в неориентированном состоянии до 11,3 в ориентированном; для II соответственно от 9,8 до 17,1; для III от 10,7 до 17,1. В отличие от кристаллич. полимеров при растяжении резины из НК изменение ГП наблюдается только при деформации, соответствующей появлению кристаллич. фазы, характеризуемому увеличением плотности резины. Следовательно, ориентация аморфных полимеров не сопровождается изменением их ГП. Водородопроницаемость НК в процессе кристаллизации уменьшается обратно пропорционально увеличению уд. веса пленки. При этом E_p растет непрерывно с увеличением кристаллич. части полимера; на этом основании авторы полагают, что при переходе каучука в кристаллич. состояние изменение гибкости цепных молекул происходит одновременно во всем объеме. И. П.

43400. **Теоретическое исследование влияния молекулярной релаксации и внутренних напряжений на диффузию в полимерах.** **Кранк** (A theoretical investigation of the influence of molecular relaxation

and intenral stress on diffusion in polymers. Crank J.), J. Polymer Sci., 1953, **11**, № 2, 151—168 (англ.)

Ранее (Crank J., Park G., Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 1072) было показано, что скорость диффузии жидкости в полимере изменяется во времени и предложено два механизма для такого изменения, основанных 1) на структурных изменениях полимера, 2) на неодинаковом набухании различных частей листа полимера. Рассматриваются две теоретич. модели, дающие возможность выразить эти эффекты количественно и проверить, насколько они согласуются с опытом. Показано, что для 1-го случая коэфф. диффузии D подчиняется ур-нию: $(\partial D / \partial t)_x = \partial D_{\text{мгнов}} / \partial C\, (\partial C / \partial t)_x + \alpha\, (D_{\text{равнов}} - D)$, где 1-й член правой части характеризует мгновенное изменение и является функцией конц-ии C жидкости (отношения жидкость : полимер), 2-й член характеризует постепенное приближение к равновесию, зависит от коэфф. α, (x — толщина пленки полимера, t — время). 2-й член имеет наибольшее влияние при средних x и C. Предложены ф-лы для расчета изменений D для 2-го механизма диффузии и проведены вычисления диффузии для моделей того и другого типа. Результаты сравнены с литературными данными для сорбции хлористого метилена полистиролом при различных толщинах пленки и разных соотношениях компонентов. Эксперим. кривые сорбции и десорбции удовлетворительно согласуются с вычисленными из первой модели, данные по скорости сорбции и соответствующему изменению поверхности полистирольной пленки объяснимы лишь на основании 2-й модели. Таким образом, оба фактора — изменение структуры и внутренние напряжения — влияют на диффузию. М. С.

43401. Диффузия, измеряемая релаксацией напряжений. Мак-Микл, Кубу (Diffusion controlled stress relaxation. McMickle R. H., Kubu E. T.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 7, 832—838 (англ.)

На основании изучения релаксации (P) напряжений исследуется действие водн. р-ра диметилформамида (I) на волокно из динитрила А. Волокно помещается в воду при т-ре эксперимента и через несколько минут растягивается на 10%. Наблюдается уменьшение напряжения в воде в течение 2 час., затем добавляется **I** и уменьшение напряжения наблюдается до полной Р. Скорость и степень Р зависят от конц-ии **I** в р-ре. Авторы считают, что скорость Р определяется скоростью диффузии **I** в волокно и что наблюдаемая Р не связана с перестройкой цепей, а объясняется разрывом поперечных связей под действием диффундирующего **I** и может быть описана ур-нием: $f(t) / f(0) = BP_0\, [\exp \times \times (-\delta t) - 1] + 1$, где $f(t)$ — сила, растягивающая волокно в данный момент времени t; P_0 — конц-ия **I** вне волокна; $B = 1{,}4$ — константа; наблюдаемый коэфф. диффузии δ зависит от P_0 по ф-ле $\delta = A \exp (E / R - CP_0)$, где $E = 14$ *ккал* — энергия активации диффузионного процесса и $C = 9{,}5$ и $A = 3{,}3 \cdot 10^{-6}$ мин.$^{-1}$ — константы. Ввиду большого разброса данных значение B определяется с ошибкой, доходящей до 60%. Показано, что A, B, E и C зависят от степени ориентации волокна. Кроме того, A зависит от поперечного сечения волокна. Величина δ не зависит от конц-ии. Авторы заключают, что наблюдение релаксации напряжений дает возможность просто и быстро определить относительный коэфф. диффузии. Т. Х.

43402. О динамо-эластическом поведении высокополимерных веществ. Коппельман (Über das dynamisch-elastische Verhalten hochpolymerer Stoffe. Koppelmann Jan), Kolloid-Z., 1955, **144**, № 1-3, 12—41 (нем.)

Рассмотрено релаксационное поведение высокомолекулярных в-в при различного рода «чистых» деформациях (чистое растяжение, чистый сдвиг и т. д.). Дан подробный обзор методов измерения соответствующих модулей и приведены результаты большого числа опытов с поливинилхлоридом в интервале т-р 20—90° и частот 10^{-1}—$4 \cdot 10^{6}$ *гц*. На основании литературных данных и собственных исследований автор заключает, что области дисперсии отдельных модулей расположены в различных интервалах частот, т. е. релаксационные свойства высокополимеров зависят от характера нагрузки. В то время как за пределами областей дисперсии соотношения между модулями подтверждаются простой теорией упругости, внутри этих областей появляются отклонения от теоретич. соотношений. Автор полагает, что теория упругости применительно к упруго-вязким телам должна быть расширена посредством введения в рассмотрение различных релаксационных спектров для модуля сдвига и для модуля сжатия. Максимум релаксационного спектра для модуля сжатия расположен в области более высоких частот, чем для модуля сдвига. Для данного в-ва выше т-ры стеклования следует различать две различные температурные области. В первой изменяется внутренняя структура, и «кажущаяся энергия активации» значительна. Поэтому кривые дисперсии одного модуля, измеренные при различных т-рах, различаются по форме, и их не удается совместить путем осевого смещения. Во второй области, которая вероятно, обусловлена наличием относительно свободного движения сегментов цепи, эти различия меньше, и совмещение представляется возможным. Обе области более или менее непрерывно переходят одна в другую. С. Ф.

43403. Динамико-механические свойства полиметилакрилата. Вильямс, Ферри (Dinamic mechanical properties of polymethyl acrylate. Williams Malcolm L., Ferry John D.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 5, 474—481 (англ.)

Для образца полиметилакрилата средневесового мол. веса $2{,}2 \cdot 10^{6}$ определены вещественная и мнимая части комплексной податливости сдвига в интервале т-р 25—89° и частот 30—3000 *гц*. Полученные результаты приведены к состоянию при 25° методом приведенных переменных. Полученные кривые зависимостей логарифмов вещественной и мнимой частей комплексной податливости в зависимости от логарифма приведенной частоты охватывают область 7 порядков частот, соответствующих переходу от стеклообразного к каучукоподобному состоянию. Вычислены функции распределения времен релаксации и запаздывания и при помощи теории (РЖХим, 1954, 42804) определен коэфф. мономерного трения. Температурная зависимость релаксационных процессов (фактора a_T) совпадает с найденной из диэлектрич. измерений. Результаты рассмотрены исходя из влияния на релаксационные процессы свободного объема и коэфф. теплового расширения. Ю. Л.

43404. Динамико-механические свойства полистирола, полиэтилена и политетрафторэтилена при низких температурах. Сауэр, Клайн (Dynamic mechanical properties of polystyrene, polyethylene and polytetrafluoroethylene at low temperatures. Sauer J. A., Kline D. E.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 90, 491—495 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучены динамико-механические свойства ряда полимеров при т-рах от —80° К до т-ры размягчения при частотах 200—4000 *гц*. Механич. потери для полистирола резко возрастают в области 80°С, но в других областях релаксационные максимумы не наблюдаются. Для кристаллич. полиэтилена и политетрафторэтилена, а также найлона обнаружено более одной области дисперсии: для тефлона наблюдаются максимумы внутреннего трения при 200 и 290°К, для полиэтилена при 165 и

300°K и для найлона при 165 и 245°K. Полученные результаты указывают на релаксационный механизм стеклообразного перехода в аморфных областях кристаллич. полимера. Большая резкость максимумов у политетрафторэтилена связана с большей степенью кристалличности и меньшей областью времен релаксации из-за наличия сильных полярных групп. Ю. Л.

43405. **Вычисления распределения механической и электрической релаксации и замедления по методу второго приближения. Вильямс, Ферри** (Second approximation calculations of mechanical and electrical relaxation and retardation distributions. Williams Malcolm L., Ferry John D.), J. Polymer Sci., 1953, **11**, № 2, 169—175 (англ.)

Усовершенствован способ вычисления функции распределения времен механич. релаксации из вещественной и мнимой частей комплексного модуля сдвига по методу второго приближения (J. Collid Sci., 1952, **7**, 347). Это позволяет увеличить интервал изменения параметра m (углового коэфф. билогарифмич. кривой зависимости переменного напряжения от времени). Аналогичные методы разработаны для вычисления функции распределения времени механич. запаздывания ползучести при напряжениях сдвига и электрич. релаксации (проницаемости). М. С.

43406. **Сравнение динамических свойств натурального каучука и GR-S. Цапас, Шафлер, де-Уит** (A comparison of the dynamic properties of natural rubber and GR-S. Zapas L. J., Shufler S. L., Dewitt T. W.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 88, 245—256 (англ.; рез. нем., франц.)

Комплексный модуль сдвига G и механич. потери определялись для высокомолекулярных ($M \approx 10^6$) образцов (НК) и GR-S (20% стирольных звеньев). Измерения производились на термостатированной установке с крутильным маятником (РЖХим, 1956, 36356) в интервале т-р от —80 до +100° и частот ω 2—5·10⁻³ *гц*. Сравнение данных показывает, что общие характеристики обоих каучуков совершенно одинаковы. Основное различие сводится к тому, что т-ра стеклования Tg для GR-S и модуль в высокоэластической области при прочих равных условиях выше, чем у НК. Полученные данные обработаны по методу приведенных переменных Ферри. Фактор приведения a_T практически одинаков для G′, G″ и tg $S = G''/G'$. Значения a_T, для GR-S и НК сходным образом зависят от т-ры. То обстоятельство, что в области высокоэластич. плато G′ у GR-S больше, чем у НК, может быть результатом образования за счет ван-дер-ваальсовых сил или зацеплений пространственной квазирешетки, отсутствующей в НК. В вулканизованном GR-S эта квазирешетка может обусловить дисперсию модуля и соответственно увеличение динамич. потерь. Указанное обстоятельство может явиться по меньшей мере дополнительным, а возможно, и основным фактором, ответственным за меньшую эластичность и бо́льшие тепловые потери у GR-S в сравнении с НК. Обсуждена возможность технологич. процессов, ослабляющих действие этого фактора. С. Ф.

43407. **О релаксационном механизме образования извитости синтетических волокон. Михайлов Н. В., Уханова З. В., Покровская Н. Б.,** Сообщ. о науч. работах Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, вып. 3, 63—65

При формовании волокон из молекулярных смесей полимеров — хлорированного полихлорвинила с ацетилцеллюлозой, нитроцеллюлозой и полиакрилонитрила с этими же полимерами, обнаружено образование извитости на волокне без заметного изменения тонины волокна. Извитость возникает при термообработке волокон, сильно вытянутых при формовании, причем величина извитости тем меньше, чем выше т-ра водн. обработки волокна. Обработка волокна сопровождается сокращением линейных размеров исходного образца волокна, которое вызывается, однако, не усадкой волокна, а образованием извитости. Авторы считают, что возникновение извитости имеет релаксационный характер, связанный с изменением формы молекул одного из компонентов молекулярной смеси, возникающим при термообработке. Более термостойкий полимер в смеси является как бы каркасом, удерживающим менее термостойкий полимер от усадки. Большие напряжения в вытянутом смешанном волокне при релаксации приводят не к усадке, а к образованию извитости. Ю. Л.

43408. **Влияние сшивания на модуль эластичности политена. Чарльзби, Ханкок** (The effect of cross-linking on the elastic modulus at polythene. Charlesby A., Hancock N. H.), Proc. Roy. Soc., 1953, **A218**, № 1133, 245—255 (англ.)

Статическим и динамическим методами определен модуль Юнга E для полиэтилена, облученного из ядерного реактора (единица дозы 10^{17} медленных нейтронов + сопутствующие им быстрые нейтроны и γ-излучение). Ниже 115° (т-ра плавления) E уменьшается при повышении т-ры; выше этой т-ры E снова увеличивается согласно ур-нию $E = n\rho RT/M_c$ (ρ — плотность, M_c — расстояние между узлами, $n = 3$); образцы, сшитые до стеклообразного состояния, этому ур-нию не подчиняются. Авторы предполагают, что при облучении полиэтилена одновременно протекают процессы сшивания полимерных молекул и разрушения кристаллич. областей; последний эффект преобладает при дозе<8 ед., что соответствует образованию <4% поперечных связей (определено по изменению отношения H : C). Высокоэластич. свойства облученного полимера ниже 115° авторы объясняют наличием ван-дер-ваальсового притяжения между полимерными молекулами; прочность этих связей равна ~0,25 *эв*. А. П.

43409. **Изучение переходов в высокополимерах фотоэластическим методом. Канэко, Мураи, Киси, Мори** (The study of transition in high polymers by photoelastic method. Kaneko Motozo, Murai Rokuro, Kishi Kei, Mori Dai), J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., 1954, Ser. 2, 4, № 5, 305—310 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 6982.

43410. **Явление перехода в поливинилацетате. II. Рассмотрение вопроса с точки зрения теории для неорганического стекла. Яно, Мицуи** (ポリ酢酸ビニルの転移現象について. II. 無機ガラスの転移理論による考察. 矢野泰, 三井志郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 82, 62—71 (япон.)

Приведена кривая объем — расширение, недавно измеренная для охлажденного образца поливинилацетата (I). Сделано сравнение с отношением между объемом и т-рой для неорганич. стекол и эксперим данные анализированы по теории Тула (Tool Q., J. Amer. Chem. Soc., 1946, **29**, 240). Введено понятие фиктивной т-ры (τ) (т-ра, при которой образец должен находиться в таком же состоянии равновесия, как и состояние при данной т-ре). При нагревании охлажденного образца τ постепенно понижается, но в случае постепенного охлаждения образца τ почти постоянна вплоть до переходной области. τ показывает наличие объемного сжатия даже ниже переходной области. Быстрое нагревание не дает τ, равной T при переходе, но тормозит повышение τ. Энергия активации внутреннего трения, рассматриваемого как релаксационное явление, равна 67,5 *ккал/моль*. Кривая дифференциального термич. анализа для **I** также показывает поразительное подобие кривой $dr/dt = f(T)$, что подтверждает релаксационный

механизм перехода. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 25882. Б. З.

43411. Влияние химического строения сополимеров бутадиена и стирола на их температуры переходов. Тагер А. А., Юрина И. А., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 12, 1327—1331

При помощи динамометрич. весов исследованы т-ры переходов сополимеров бутадиена и стирола, а также полиакрилатов, являющихся полимерами метилового, этилового и бутилового эфиров акриловой к-ты. Показано, что для сополимеров бутадиена со стиролом по мере увеличения процентного содержания бутадиена в цепи т-ра стеклования снижается; при этом первые 10% бутадиена приводят к очень резкому понижению т-ры стеклования, а последующее добавление каждых 10% бутадиена понижает т-ру стеклования на 20°. Сополимеры, содержащие от 90 до 60% стирола, имеют примерно одну и ту же т-ру текучести; при дальнейшем увеличении содержания бутадиена т-ра текучести возрастает, что повидимому, связано с увеличением плотности упаковки цепей. Увеличение числа углеродных атомов в эфирной группировке полиакрилатов смещает т-ру стеклования и т-ру текучести в сторону более низких т-р. На основании полученных данных авторы делают вывод, что на величину потенциального барьера молекулы сополимеров бутадиена и стирола межмолекулярное взаимодействие не оказывает влияния, в то время как потенциальный барьер молекул полиакрилатов определяется в основном межмолекулярным взаимодействием. Ю. Л.

43412. Разрывная прочность пластиков выше температуры стеклования. Бьюк (Tensile strength of plastics above the glass temperature. Bueche F.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 9, 1133—1140 (англ.)

Теория разрывной прочности пластиков при испытании их в динамич. условиях выше т-ры стеклования разработана исходя из представлений о наличии в пластиках выше T_g сетчатой структуры, в которой роль узлов играют взаимные помехи движению цепей. Приложение к такой сетчатой структуре напряжения вызывает растяжение отрезков цепей между узлами, в результате чего при достаточной величине напряжения наступает разрыв цепи. Разрушение образца наступает при достаточно большой скорости разрыва отрезков цепей dn/dt по ур-нию: $dn / dt = \omega\nu \Sigma_{i=0}^{N} \exp \times [-(E - V_i) / kT]$, в этом ур-нии ω — частота колебаний сегмента, ν — число активных отрезков цепей в единице объема, N — число сегментов отрезка цепи, E — энергия активации разрыва и V_i — эластич. энергия сегмента). Дана теоретич. зависимость между временем, необходимым для разрыва образца, и величиной приложенного усилия в виде $F / \nu kTN^{0.5} = f(\beta t)$, где F — приложенное усилие, β — параметр (РЖХим, 1956, 32670). Различия в разрывной прочности пластиков обусловлены различиями величин ν, N, β. Эксперим. шкала времен исследования распространена на несколько порядков при помощи принципа температурно-временной суперпозиции, предсказываемого теорией. Проверка теории на образцах полибутилметакрилата в интервале т-р 30—95° показала удовлетворительное совпадение с экспериментом в области средних значений времен. Обсуждены причины наблюдающихся отклонений от теории. Из эксперим данных оценена величина N равная 9 ± 1 сегментам в каждом отрезке цепей между узлами. Теория распространена также на случай измерений разрывной прочности в условиях постоянной скорости растяжения и переменной силы. Ю. Л.

43413. Натяжение материалов и внутреннее затухание при испытаниях на твердость. Шрёйер (Stoffbeanspruchung und innere Dämpfung beim Rückprallversuch. Schreuer E.), Kolloid-Z., 1953, **132**, № 2/3, 75—78 (нем.)

43414. Напряжение материала и внутреннее затухание в опытах по отскоку. Шрёйер (Stoffbeanspruchung und innere Dämpfung bei Rückprallversuch. Schreuer E.), Kolloid-Z., 1954, **135**, № 2, 107—108 (нем.)

Автор высказал предположение (см. пред. реф.), что время удара при испытаниях на отскок значительно меньше времени релаксации резины. Дополнительные опыты, проведенные в интервале т-р 0—50°, показали, что это предположение и следствия из него неверны, так как температурный коэфф. потерь при комнатной т-ре для всех проб отрицателен. И. С.

43415. Исправление к статье Альтенбург «Скорость звука в высокополимерах» (Berichtigungen. Altenburg K.), Plaste und Kautschuk, 1955, **2**, № 3, 61 (нем.) К РЖХим, 1956, 1003.

43416. Способность к образованию нитей. I. Классификация способности образовать нить. Хираи (曳糸性. 第 1 報. 曳糸性の分類. 平井西夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 10, 1019—1022 (япон.)

Нижний предел для скорости прядения жидкого в-ва с низким мол. весом определяется отношением величины поверхностного натяжения и вязкости жидкости.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 14, 9357. T. Viatsurai.

43417. Диэлектрическое изучение пластифицированного поливинилиденхлорида. Фант, Сатерленд (A dielectric study of plasticized Polyvinylidene chloride. Funt B. L., Sutherland T. H.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 11, 1669—1676 (англ.)

Определены диэлектрич. константы и факторы потерь в интервале частот 50—100 000 *гц* для поливинилиденхлорида, содержащего различные кол-ва пластификатора. Увеличение содержания в полимере пластификатора α-хлорнафталина сдвигает область дисперсии к более низким т-рам или понижает т-ру, при которой область дисперсии наблюдается при данной частоте. Вычисленные в соответствии с теорией абс. скоростей р-ции по методу (Kauzmann W., Revs. Mod. Phys., 1942, **14**, 12) значения энтальпий и энтропий активации диэлектрич. релаксации уменьшаются с увеличением содержания пластификатора. Введение в полимер гексахлорбензола не смещает области дисперсии и не изменяет активационных термодинамических величин, что указывает на отсутствие в данном случае истинного пластифицирующего действия. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с исследованиями механич. свойств этого же полимера (Havens C. B., Industr. and Engng. Chem., 1950, **42**, 315). На основе метода (Dyson A., J. Polymer Sci., 1951, **7**, 133) сделана попытка оценить эффективность пластифицирующего действия. Использование ряда литературных данных позволило установить линейную зависимость между логарифмом энтальпии или энтропии активации и молярным содержанием поливинилхлорида в случае его пластификации большим числом пластификаторов. Для поливинилиденхлорида, пластифицированного α-хлорнафталином, также обнаружена аналогичная зависимость. Ю. Л.

43418. Исследование внутренней неоднородности микроструктуры триацетилцеллюлозных пленок. Козлов П. В., Коростылев Б. Н., Сообщ. о науч. работах Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, вып. 3, 57—79

На основании изучения физ.-мех. свойств пленок триацетилцеллюлозы, полученных отливом из р-ра в метиленхлориде, сделан вывод о возникновении в процессе формования пленки слоев с различными механич. свойствами. Нижний слой, связанный с подложкой, является при этом плоскоориентированным и неплот-

ным, а верхний слой, в котором при формовании были наиболее благоприятные условия для протекания релаксационных процессов, является наиболее плотным. Неоднородности микроструктуры пленок уменьшаются с уменьшением их толщины. Ю. Л.

43419. **Изотермическая зависимость вязкости от молекулярного веса для длинных полимерных цепей.** **Фокс, Лошак** (Isothermal viscosity-molecular weight dependence for long polymer chains. Fox T. G., Loshaek S.), J. Appl. Phys., 1955, 26, № 9, 1080—1082 (англ.)

Показано, что установленное ранее (РЖХим, 1955, 42762) эмпирическое ур-ние $\lg \eta = 3{,}4 \lg Z_w + K$ (1) (Z_w — средневесовое число звеньев в цепи, K — константа, зависящая от вида полимера и от т-ры, η — вязкость) хорошо оправдывается для всех изученных в литературе полимеров: полиизобутилена, полистирола, полидиметилсилоксана, линейных полиэфиров, линейных и разветвленных полиамидов, а также для конц. р-ров полиизобутилена в ксилоле и декалине, полистирола в диэтилбензоле и полиметилметакрилата в диэтилфталате. Ур-ние (1) справедливо, если Z_w больше некоторой специфич. для данного полимера величины Z_c, которая для неполярных полимеров ~ 1000, а для полярных $\sim 200-400$. При $Z_w < Z_c$ η приближенно пропорциональна Z_w в степени, меньшей, чем 3,4. Для полидисперсных полимеров ур-ние (1) выполняется, если $Z_w > Z_c$ и среднечисленное число звеньев Z_n тоже больше некоторой крит. величины, начиная с которой плотность полимера также не зависит от Z_n. Следовательно, ур-ние (1) справедливо при постоянных т-ре и объеме. Ур-ние (1) находится в полуколичественном согласии с теорией Бьюка (Bueche F., J. Chem. Phys., 1952, 20, 1959). На ее основе из Z_c оценено число атомов между узлами в полиметилметакрилате и полиизобутилене, которое находится в соответствии с данными по механич. свойствам соответствующих полимеров. О. П.

43420. **О роли диффузии в явлениях адгезии высокополимеров друг к другу.** **Воюцкий С. С., Шаповалова А. И., Писаренко А. П.,** Докл. АН СССР, 1955, 105, № 5, 1000—1002

Предложена диффузионная теория адгезии (А) высокополимеров, согласно которой А связана с взаиморастворением высокополимеров. Правильность теории подтверждается, по мнению авторов, увеличением А с повышеним т-ры и времени контактирования, уменьшением А при вулканизации высокополимеров и другими фактами. Н. П.

43421. **Кинетика и продукты полимеризации изобутилена под действием α-лучей.** **Мунд, Гиде, Вандерауверa** (Cinétique et produits de la polymérisation de l'isobutène sous l'action des rayons alpha. Mund W., Guidée Ch., Vanderauwera J.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1955, 41, № 8, 805—815 (франц.)

Манометрическим методом исследована полимеризация изобутилена (I) под действием α-излучения радона (II) при постоянном давлении (400—695 *мм* рт. ст.) и 0°. Р-ция протекает сначала с постепенно уменьшающейся, а затем с постоянной скоростью, причем постоянная скорость р-ции сохраняется вплоть до практически полного исчерпания II; мол. веса образующихся полимеров равны 400—740. На основании этих данных, а также данных о кол-ве образующегося при р-ции H_2 предложена следующая схема р-ции инициирования при полимеризации I в присутствии II: $C_4H_8^+ + e \rightarrow C_4H_7\cdot + H$, $H + C_4H_8 \rightarrow C_4H_7\cdot + H_2$. А. П.

43422. **Сополимеризационные характеристики и спектры фенилвинилсульфида и фенилвинилсульфона.** **Прайс, Морита** (Copolymerization characteristics and spectra of phenyl vinyl sulfide and sulfone. Price Charles C., Morita Hirokazu), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 19, 4747—4750 (англ.)

Сильное сопряжение, наблюдаемое в случае дифенилсульфона (λ = 235 *мμ*) (Koch H. R. и др., Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 7), обнаружено также и для фенилвинилсульфона (I) (λ = 225 *мμ*); сдвиг полос поглощения, соответствующих связи S — O (7,6 и 8,7 μ), для этого сульфона незначителен. Полосы, соответствующие винильной связи (6,1 10,1 и 10,9), значительно смещены как для I, так и для фенилвинилсульфида (II). Исходя из данных о совместной полимеризации I и II с винилацетатом (III), стиролом (IV) и метилакрилатом (V), авторы рассчитали значения r_1 (первая цифра) и r_2 для систем I —III 0,28, 0,35; I—IV 3,3, 0,01±0,01; II—IV 4,5, 015; II—V 0,40, 0,05±0,02. Значения Q и e для I (0,32 и —1,4)и II (0,07 и 1,0) практически равны соответствующим значениям для метилвинилсульфона и метилвинилсульфида. А. П.

43423. **Относительная активность хлорзамещенных карбонильных производных стирола при реакции с бутадиеном-1,3.** **Скотт** (Reactivity ratios of chlorinated styryl carbonyl derivatives with 1,3-butadiene. Scott George P.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 6, 736—746 (англ.)

Изучена сополимеризация бутадиена-1,3 (I) с 2-хлорбензальацетофеноном (II), метиловым эфиром 2-хлоркоричной к-ты (III) и метиловым эфиром 4-хлоркоричной к-ты (IV). Найдено, что при сополимеризации I с II в блоке или эмульсии при 60° относительные активности $r_1 = 0{,}78 \pm 0{,}12$, а $r_2 = 0{,}02 \pm 0{,}05$. При сополимеризации I с III в блоке $r_1 = 1{,}07 \pm 0{,}12$, $r_2 = 0{,}02 + 0{,}05$; при 80° (в блоке) $r_1 = 1{,}20 \pm 0{,}12$, $r_2 = -0{,}03 \pm 0{,}05$. При сополимеризации I с IV в блоке при 80° экстраполяцией получены значения $r_1 = 2{,}7 \pm 0{,}3$, $r_2 = 0{,}00 \pm 0{,}05$. IV при нагревании с перекисью бензоила образует гомополимер; III в тех же условиях гомополимера не образует. И. К.

43424. **Спектрофотометрический анализ совместных полимеров стирола и *n*-метоксистирола.** **Мелвилл, Валентайн** (The spectrophotometric analysis of copolymers of styrene and *p*-methoxystyrene. Melville H. W., Valentine L.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 11, 1474—1478 (англ.)

С помощью УФ-спектрофотометрии определен состав совместных полимеров стирола и *n*-метоксистирола (λ 278 и 285 *мμ*) и рассчитаны константы совместной полимеризации для этой системы: $r_1 = 1{,}13$, $r_2 = 0{,}93$. Эти значения r_1 и r_2 хорошо согласуются со значениями, рассчитанными из данных о составе совместных полимеров, определенных методом сожжения. Спектры поли-*n*-метоксистирола рассмотрены в свете теории Склара (Sklar, J. Chem. Phys., 1939, 7, 984; 1942, 10, 135) об интенсивности поглощения в случае замещ. бензолов. А. П.

43425. **К вопросу о свободно-радикальной полимеризации и сополимеризации тиовиниловых эфиров.** **Шостаковский М. Ф., Прилежаева Е. Н., Уварова Н. И.** Сообщ. о науч. работах Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, вып. 3, 21—24

Тиоэфиры типа R — S — CH = CH$_2$, где R= C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 *изо*-C_5H_{11}, C_6H_5, $HOCH_2CH_2$, $C_4H_9OCH_2CH_2$ полимеризуются с более высокими скоростями, чем соответствующие винилалкиловые эфиры (инициатор— динитрил азодиизомасляной к-ты (I), т-ра полимеризации 60°); мол. веса полимеров > 10 000. Совместная полимеризация исследованных тиоэфиров с метилметакрилатом также протекает со значительной скоростью (инициаторы — I и перекись бензоила, т-ра 60 и 80°).

Данные о составе полимеров показывают, что тиоэфиры являются более реакционноспособными мономерами, чем винилалкиловые эфиры. А. П.

43426. Исследование в области полимеризации виниловых соединений. Шостаковский М. Ф., Гладышевская В. А. Сообщ. о науч. работах Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, вып. 3, 25—27

Показано, что полимеризация винилбутилового эфира (I) в присутствии динитрила азодиизомасляной к-ты (т-ра 20—80°) протекает, хотя и с малой скоростью, что авторы объясняют низкой реакционной способностью полимерного радикала по отношению к молекуле I. Мол. веса образующихся полимеров равны 800—3500. А. П.

43427. Передача цепи при полимеризации метилметакрилата. I. Передача через мономер и тиолы. Механизм реакции обрыва при 60°. О'Брайен, Горник (Chain transfer in the polymerization of methyl methacrylate. I. Transfer with monomer and thiols. The mechanism of the termination reaction at 60°. O'Brien Joseph L., Gornick Fred), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4757—4763 (англ.)

Для начальной скорости R и средней степени полимеризации P метилметакрилата (I), инициированной динитрилом азоизомасляной к-ты (А) при 60° в отсутствие O_2, получены выражения $R = 3{,}04 \cdot 10^{-3}[A]^{1/2}$ *моль/л сек* и $1/P = 2{,}97 \cdot 10^{-3}[A]^{1/2} + 0{,}7 \cdot 10^{-5}$. Величина P вычислялась по ф-ле $P = 2{,}22 \cdot 10^3 [\eta]^{1/0{,}76}$ (для нефракционированного полимера в р-ре C_6H_6). Приняв для скорости распада А величину $8{,}8 \cdot 10^{-6}$ сек$^{-1}$, авторы получили эффективность инициирования 0,5 (обрыв диспропорционированием). Путем определения P для различных смесей I с тиолами определено отношение $k_{пер}/k_p$: бензатиол 2,7; 2-нафтатиол 3,1; 1-бутантиол 0,66; этилмеркаптоацетат 0,63; 2-меркаптоэтанол 0,62; 2-пропантиол 0,38; 2-метил-2-пропантиол 0,18. Р. М.

43428. *Бис*-соединения в качестве регуляторов при полимеризации. II. Сравнение эффективности различных соединений при полимеризации дивинила в эмульсии и стирола в массе. Костанца, Колман, Пирсон, Марвел, Кинг (Bis-type modifiers in polymerization. II. Comparison of effectiveness of various compounds in emulsion butadiene and bulk styrene polymerizations. Costanza A. J., Coleman R. J., Pierson R. M., Marvel C. S., King Charles), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 85, 319—340 (англ.; резюме нем., франц.)

С целью подбора активных регуляторов (Р) роста молекулярных цепей при эмульсионной полимеризации (ЭП), содержащих функциональные группы, способные реагировать по окончании ЭП, синтезирован ряд *бис*-соединений, главным образом арилдисульфидов. Последние испытаны в качестве Р при полимеризации стирола в массе (Сообщение I, РЖХим, 1956, 32697) и дивинила в эмульсии. Результаты, полученные при ЭП, в общем хорошо коррелируют с результатами, полученными при полимеризации в массе. Активность многих Р может быть повышена путем предварительного диспергирования их в водн. фазе. Замещающие группы, являющиеся донорами электронов, повышают активность Р; наибольший эффект достигается при замещении в орто-положении. Факт присоединения каждого радикала, образующегося при распаде молекулы Р, к концу растущей цепи полимера (как это имеет место в случае стирола) при полимеризации дивинила не может быть доказан в связи с отсутствием точного метода определения первичного мол. веса полидивинила (т. е. мол. веса полимера без поперечных связей.) А. Л.

43429. ω-Полимеры стирола. Миллер, Перицоло (Styrene popcorn polymers. Miller Glenn H., Perizzolo Arl F.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 89, 411—416 (англ.; рез. нем., франц.)

Скорость ω-полимеризации стирола (I) при 60° (подача мономера через паровую фазу) в присутствии ω-полимера бутадиена (II) пропорциональна весу совместного ω-полимера и не зависит от содержания перекисей в исходном зародыше. Добавка к I этилдисульфида, гексил-, пропил- и этилмеркаптанов снижает скорость р-ции; H_2O и K_2S на скорость р-ции не влияют. Отмечается, что ω-полимер II, хранившийся на воздухе, активными свойствами не обладает. А. П.

43430. Эмульсионная полимеризация водорастворимых мономеров. Окамура, Мотояма (Emulsion polymerization of water-soluble monomers. Okamura Seizo, Motoyama Takuhiko), Mem. Fac. Engng, Kyoto Univ., 1955, **17**, № 3, 220—230 (англ.)

В сравнимых условиях исследована растворимость стирола (I), метилметакрилата (II), метилакрилата (III), винилкапроата (IV) и винилацетата (V) в водн. р-рах мыла, кинетика их полимеризации (П) в массе и в эмульсии, а также мол. веса полученных полимеров. Растворимость возрастает в ряду: IV<I<II<V<III. Наличие эмульгатора (додецилового эфира полиэтиленоксида) снижает скорость П в массе и мол. вес полимера в последовательности I<II<III<IV<V, что согласуется с возрастанием реакционной способности свободных радикалов по отношению к молекулам мыла. Скорость П в эмульсии и мол. вес полимера возрастают с повышением конц-ии мыла в случае I и IV, снижаются в случае V и обнаруживают максимум в случае III. Поскольку IV аналогичен I при эмульсионной П и аналогичен V при П в массе, авторы приходят к выводу, что не реакционная способность, а растворимость мономеров является определяющим фактором при П в эмульсии. А. Л.

43431. Сокаталитический эффект следов воды при образовании полиацетальдегида. Летор, Мати (Effet co-catalytique des traces d'eau dans la formation du polyacétaldéhyde. Letort Maurice, Mathis Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 9, 651—653 (франц.)

Р-ция полимеризации CH_3CHO при т-ре плавления (—123,3°) в присутствии инициатора надуксусной к-ты ускоряется прибавлением следов H_2O. Наибольший эффект наблюдается при конц-ии $H_2O \sim 60 \cdot 10^{-6} M$, что соответствует эквимолекулярным соотношениям надуксусная к-та: вода. C_2H_5OH также является сокатализатором. В отсутствие инициатора сокатализатор не действует. М. Л.

43432. Характеристика коротких разветвлений в политене и сходных полимерах. Харлен, Симпсон, Уоддингтон, Уолдрон, Баскетт (Characterization of short chain branches in polythene and related polymers. Harlen F., Simpson W., Waddington F. B., Waldron J. D., Baskett A. C.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 90, 589—591 (англ.)

С помощью масс-спектрометрии определен состав газообразных углеводородов, образующихся при облучении электронами с энергией 4 *Мэв* полиметилена и полиметиленов, содержащих метильные, *н*-бутильные и *н*-амильные боковые группировки; т-ра облучения 150°. Полимеры синтезированы на основе смесей соответствующих диазопарафинов. Показано, что газообразные углеводороды представляют собой главным образом CH_4 и углеводород, имеющий то же число атомов С, что и боковые цепи полимера. Промышленные образцы полиэтилена образуют при облучении C_2H_6 и C_4H_8; CH_4 обнаружен лишь в незначительных кол-вах. Авторы счи-

тают, что при радиолизе исследованных полимеров происходит отщепление боковых цепей от полимерной молекулы. Образование CH_4 в случае полиметиленов авторы объясняют наличием в молекулах этих полимеров боковых метильных групп. А. П.

43433. **Равновесное распределение молекулярных весов при нециклических полимеризациях. Гаррис** (Equilibrium distribution of molecular weights in noncyclic polymerizations. Harris Frank E.), J. Polymer Sci., 1955, 18, № 89, 351—357 (англ.; рез. нем., франц.)

Теоретически рассмотрена зависимость равновесного молекулярновесового распределения при линейной (но с боковыми цепями) поликонденсации от свободных энергий различных (полимерных) компонентов в р-ре и от кол-ва способов комбинации «полимеризуемых» функциональных групп. На основе расчета конфигурационной свободной энергии системы в целом показано, что в то время как теория идеальных р-ров и теория псевдорешетки Флори — Хаггинса приводят к равновесному пуассонову распределению при незначительных отклонениях от идеальности возможны существенно отличные распределения. С. Ф.

43434. **Исследование полимеризации и деполимеризации ε-капролактама. I. Формулировка реакции амидного обмена, теплота реакции и энергия активации. Юмото** (Studies on polymerization and depolymerization of ε-caprolactam. I. The formulation of amide-interchange reaction, the heat of reaction and the activation energy. Yumoto Hirosuke), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 2, 94—100 (англ.)

Изучалась деполимеризация поликапрамидных пленок в интервале т-р 230 — 310°. Кол-во образовавшегося ε-капролактама (I) определялось путем анализа водн. экстракта на азот по Кьельдалю. Полимеризация и деполимеризация рассматриваются как равновесный процесс обмена по амидной связи с участием цепных и кольцевых молекул. Для процесса деполимеризации предложено кинетич. выражение $d(L_1/A)/dt = k_1 \Sigma M_i / A - k_2 L_1 \Sigma M_i A^2$ (L_1 — число молей I, M_i — число молей концевых групп цепи, состоящей из i молекул, A — число молей кинетич. сегментов в фазе р-ции, k_1 — константа скорости деполимеризации, k_2 — константа скорости полимеризации). Из температурной зависимости $\lg k_1 \Sigma M_i / 2,303$ и $\lg KA$ (K — константа равновесия) получены значения энергий активации соответственно процесса деполимеризации (12,5 *ккал/моль*) и раскрытия кольца I с образованием структурной единицы полимера (3,8 *ккал/моль*), что совпадает с величиной, найденной калориметрически (Скуратов С. М. и др., Коллоид. ж., 1952, 14, 185). Наличие теплового эффекта р-ции раскрытия кольца I с образованием структурной единицы полимера объясняется изменением потенциального барьера вращения вокруг связей при переходе от кольцевой молекулы к линейной. Аналогично изучался процесс графт-полимеризации I на поликапрамидных пленках при той же т-ре. Энергия активации процесса равна 8,7 *ккал/моль*. Низкие значения энергий активации обратимого процесса полимеризация — деполимеризация указывают на то, что процесс протекает по ионному механизму. И. Т.

43435. **Волокнообразующие полиалкиленмочевины. I. Общие замечания по получению и изучению структуры и механизма образования. Керк, Овермарс, Вант** (Fibre-forming polyalkylene ureas. I. General remarks on the chemical preparation and a study of the structure and the mechanism of formation. Kerk G. J. M., van der, Overmars H. C. J., Want G. M. van der), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 10, 1301—1322 (англ.)

Из алифатических диаминов общей ф-лы $NH_2(CH_2)_n$-NH_2, где n = 6—10 и COS получены тиокарбаматы, конденсация которых приводит к образованию полиалкиленмочевин (I). Р-ция конденсации идет в 2 стадии: образование низкомолекулярного (м. в. 2500) продукта (II) сопровождающееся выделением H_2S при 100—120° до полного десульфирования и превращение II в I при 180—200° без изменения элементарного состава. Методом ИК-спектров показано отсутствие в II изоцианатных групп. Степень полимеризации, определенная из вискозиметрич. данных, удовлетворительно совпадает со степенью полимеризации, рассчитанной из числа концевых групп в расчете, что на молекулу полимера приходится 2 группы NH_2. Механизм р-ции поликонденсации заключается в образовании карбамидных мостиков между молекулами мономера, сопровождающемся отщеплением COS с возникновением группы NH_2 на концах молекулы. В дальнейшем происходит удлинение цепи вследствие аминолиза карбамидных групп, находящихся недалеко от конца цепи. Нагревание II в атмосфере COS при 120° ведет к резкому повышению степени полимеризации, в то время как нагревание в атмосфере N_2 при той же т-ре не влияет на степень полимеризации. В присутствии COS можно получать I в одну стадию при более низкой т-ре. И. Т.

43436. **Полимеризация винилизопропилового и винилциклогексилового эфиров под влиянием 2,2'-азобиснитрила изомасляной кислоты. Шостаковский М. Ф., Сидельковская Ф. П., Шапиро Э. С.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 6, 1085—1089

Полимеризация винилциклогексилового (I) и винилизопропилового (II) эфиров в присутствии 0,1—5% динитрила 2,2'-азоизомасляной к-ты (III) при 40—80° приводит в первом случае к прозрачным, слегка окрашенным твердым в-вам с т. пл. 47—50°, во втором случае — к липким, вязким жидкостям. При равных условиях р-ции I полимеризуется активнее II. С увеличением т-ры полимеризации выход полимера I заметно возрастает, в то время как выход полимера II существенно не меняется. Выход полимеров I и II увеличивается с увеличением кон-ции III. В присутствии III I полимеризуется активнее винилфенилового эфира. Выходы и мол. веса полимеров I и II, полученных в присутствии III, ниже, чем при проведении полимеризации I и II в присутствии $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, т. е. по ионному механизму. С. В.

43437. **Получение полиметилфениленов по реакции Гриньяра. IV. О метилзамещенных полифениленах. Керн, Гем, Зейбель** (Darstellung von Poly-Methylphenylenen nach Grignard. Über methylsubstituierte Polyphenylenen. IV. Mitteilung. Kern W., Gehm R., Seibel M.), Makromolek. Chem., 1955, 15, № 2/3, 170—176 (нем.)

Действием Mg на 4,4'-дииод-3,3'-диметилдифенил (I), в присутствии *о*-(N-диметиламино)-бромбензола получен полимер, содержащий N, с мол. в. $1 \cdot 10^4$—$2 \cdot 10^4$. Р-цией 2,5-дибромтолуола (II) с Mg и затем с твердой CO_2 получена смесь бромтолуиловой (85%) и метилтерефталевой к-т (15%). Это указывает, что атом Br в положении 5 реагирует легче, чем в положении 2. При действии на соединение Гриньяра, полученное из II, безводн. AgBr, $CuCl_2$ или $CoCl_2$ образуются полимеры небольшого мол. веса, выход 5—20%, т. пл. 140—155°. Действием $FeCl_2$, $CuCl_2$ или AgBr на соединение Гриньяра, полученное из I, получают более высокополимерное в-во, выход 35—70%, т. пл. 165—180°. Аналогичным методом из моноиоддитолила получают кватертолил и малое кол-во полифенилена (3%). Образование последнего указывает, что в этой р-ции участвуют и С-атомы, не связанные с галоидом. Показано, что р-ция Гриньяра неприменима для получения линейных по-

лифениленов. Сообщение III см. Makromolek. Chem., 1951, 7, 46. Г. С.

43438. Изучение поливинилхлорида. I. Восстановление до углеводородного полимера. **Котман** (Studies on polyvinyl chloride. I. Reduction to a hydrocarbon polymer. Cotman John D., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2790—2793 (англ.)

При восстановлении поливинилхлорида при помощи $LiAlH_4$ и LiH в кипящем тетрагидрофуране в атмосфере N_2 образуется углеводородный полимер (I). Изучение ИК-спектра показало, что I подобен полиэтилену и обладает высокой степенью кристалличности. При проведении восстановления в атмосфере воздуха образуется I, содержащий одну гидроксильную группу на 25 атомов углерода. Автор рассматривает механизм образования OH-групп, предполагая образование промежуточного оксианиона в результате окисления иона алюминийгидрида кислородом воздуха. Замещение хлора таким оксианионом, представляющее нуклеофильное замещение при углероде с удалением галоида в виде иона, может привести к продукту, который при гидролизе дает вторичную OH-группу. Приведен ИК-спектр пленки из восстановленного поливинилхлорида. Взаимодействием I, полученного в присутствии кислорода воздуха, избытком хлористого бензоила при 100° получают продукт этерификации I; степень этерификации 30—40%. Е. К.

43439. Циклические концевые группы в полиамидных смолах. **Пирман, Толберг, Уитткофф** (Cyclic eng groups in polyamide resins. Peerman Dwight E., Tolberg Wesley, Wittcoff Harold), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6085—6086 (англ.)

Методом ИК-спектроскопии показано, что полиамидные смолы, полученные р-цией ди-и полиаминов (с короткой алифатич. цепью) с ди- и тримеризованными ненасыщ. к-тами растительных масел, могут содержать, наряду с концевыми группами COOH и NH_2, и циклич. концевые группы. Если диамин, применяемый для синтеза полиамида, содержит NH_2-группы, разделенные двумя атомами C, то имеется возможность для образования имидазолина, а в случае 1, 3-диамина появляется возможность для образования тетрагидропиримидина. В обоих случаях наличие группы C = N обеспечивает получение характерной полосы в ИК-спектре (1660—1610 $см^{-1}$). Исследование показало, что смолы, полученные из этилендиамина, не содержат концевых циклич. групп, тогда как смолы из диэтилентриамина содержат имидазолиновые концевые группы, содержание которых увеличивается после обработки HCl (к-той). Смолы, полученные из 1,3-диаминопропана и 1,3-диаминобутана, содержат только концевые NH_2-группы, в то время как в смоле из имино-*бис*-пропиламина доказано наличие концевых тетрагидропиримидиновых групп. Т. М.

43440. О реакции полимера метилового эфира аспарагиновой кислоты с аминами. Краткое сообщение. **Томпа** (Über die Reaktion von polymerem Asparaginsäuremethylester mit Aminen. (Kurze Mitteilung). Tompa H.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 3, 542—545 (нем.)

На примере полимера метилового эфира аспарагиновой к-ты (I) и сополимера I с лейцином (соотношение 1 : 1) исследовано взаимодействие боковой эфирной группы полимера с различными аминами. Р-ция проводилась в: а) смеси толуола (II) с 20 об.% изопропилового спирта (III) (III — обозначен весь р-ритель), б) смеси II с 20 об.% пиридина (IV) (IV — весь р-ритель). Контроль за течением р-ции осуществлялся определением в отбираемых пробах конц-ии аминогрупп (р-цию проводят в III) или определением вязкости в ходе р-ции. Найдено, что первичные амины реагируют со сложноэфирной группой приблизительно в 10 раз быстрее вторичных; третичные амины практически в р-цию не вступают. Р-ция в IV протекает быстрее, чем в III. Большое влияние на р-цию оказывает кол-во воды в реакционной смеси. С увеличением ее содержания начальная скорость р-ции увеличивается, однако, затем скорость р-ции уменьшается тем быстрее и конц-ия амина в конце р-ции будет тем выше, чем больше воды содержал р-р. С. В.

43441. Восстановительное аминирование поликетонов, полученных из этилена и окиси углерода. Новый класс полиаминов. **Кофман, Хон, Мейнард** (Reductive amination of ethylene/carbon monoxide polyketones. A new class of polyamines. Coffman D. D., Hoehn H. H., Maynard J. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 24, 6394—6399 (англ.)

Описан новый класс полиаминов (I), получаемых восстановительным аминированием поликетонов. Последние представляют собой продукты сополимеризации этилена и CO. I имеют структуру углеводорода с длинной цепью и с боковыми первичными, вторичными или третичными аминогруппами. По физ. состоянию I являются вязкими жидкостями, смолами или микрокристаллич. восками. Синтез I сводится к гидрированию поликетона, смешанного с аммиаком или амином (первичным или вторичным) и с любым из катализаторов гидрирования, при 150—300° и 150—600 *ат* в течение 10—15 час. Строение I подтверждалось как при помощи ИК-спектров, так и получением характерных производных аминов, напр., солей, амидов, N-окисей и мочевины. Т. М.

43442. Некоторые сведения о силиконах. Связь Si=O. Химия. Токсикология. **Бауэршмитт, Бене** (Quelques notions concernant les silicones. La liason Si=O. Chimie. Toxicologie. Bauerschmitt A., Béné R.) Bull. Assoc. diplômés microbiol. Fac. Pharmac. Nancy, 1955, № 39, 3—15 (франц.)

Обзор, посвященный рассмотрению методов получения силиконов, полимеризации и практич. использованию полимеров, а также токсикологии силиконов. Библ. 7 назв. С. И.

43443. Опыт спектрального исследования влияния окислителя на препараты сернокислого лигнина. **Гийемен-Гувернель** (Essais d'étude spectrale de l'influence d'un oxydant sur l'extraction d'une lignine sulfurique. Guillemain-Gouvernel J., Mme J. Phys. et. radium, 1954, **15**, № 7-8-9, 648—649 (франц.)

С помощью ИК-спектроскопии изучено влияние окислителей на препараты лигнина. Препараты лигнина получались: 1) обработкой древесины бука (опилок) с помощью H_2SO_4 (72%) и 2) с помощью SO_2 (стояние 24 часа). Полученные препараты сравнивались с препаратом лигнина, который получили в результате обработки опилок бука 20%-ной H_2O_2 (6 дней при комнатной т-ре). Во всех трех случаях определяли содержание редуцирующих сахаров (Бертран), OCH_3-групп по Цейзелю, а также проведено сравнительное спектрографич. исследование этих препаратов. Препарат 1-й сходен с контрольным образцом, 2-й отличается от контрольного. Изучены также УФ-спектры этих препаратов (в диоксане) $\lambda_{макс}$ 280, 265 и 290 $м\mu$. На основании проведенных исследований автор считает, что продукты окисления лигнина сохраняют ароматич. структуру. А. Ю.

43444. К изучению амилозы картофельного крахмала. Хроматографические исследования. **Ульман** (Zur Kenntnis der Amylose der Kartoffelstärke. Chromato-

graphische Untersuchungen. Ulmann M.), Makromolek. Chem., 1953, 9, № 1, 76—95 (нем.)

Водные 0,1—0,01%-ные р-ры клейстеризованного картофельного крахмала и препаратов амилозы хроматографируют на колонке с Al_2O_3, имеющей в нижней части pH 7,0—8,2, в верхней 4,5 (после обработки 0,2%-ной HCl). При проявлении 0,0025 н. J в KJ крахмал обнаруживает в кислом слое адсорбента 1—2 фиолетовые зоны (амилопектин), а в щел. слое 3, 4 резко отграниченных зоны амилозы синего цвета различных оттенков. Одна из фиолетовых зон также содержит светло-голубую часть. Все испытанные препараты амилозы, полученные различными методами, оказались неоднородными и содержали 2—5 компонентов, в том числе один, дающий синюю зону в кислом слое Al_2O_3, другой— в нейтр., остальные — в щел. слое; очевидно они различаются не только мол. весом, но и строением. После кипячения р-ра амилозы (5—30 час.) исчезает нижняя зона; остальная хроматограмма не изменяется. При уменьшении конц-ии р-ров до 0,001% и ниже зоны нейтр. и щел. слоев расширяются и смещаются вниз, а четкость их границ уменьшается. Метод позволяет устанавливать чистоту, однородность и идентичность препаратов и в определенных границах может являться количественным. В. З.

43445 Д. Синтез ацетобутирата целлюлозы и его совмещение с конденсационными и полимеризационными смолами. Коньковская Е. Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

См. также: Физ. св-ва высокополимеров 42515, 42881. Кинетика и механизм полимеризации 42424. Синтезы высокомол. в-в 43129, 43247, 43252, 44303, 44615, 44790—44792, 44816, 44817, 44869, 44895, 44896, 44907, 44908, 44910, 44911, 44914—44918, 44922—44925, 44928—44932, 44937, 44938, 44941, 44944, 44945, 44948, 44952, 44954, 44955, 44957, 44958, 44960, 44961, 44963—44965, 44967, 44969—44975, 44978, 44980, 44981, 45012, 45013

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

43446. Применение статистических методов для оценки результатов химического анализа. Свентославская (Zastosowanie metod statystycznych do oceny wynikow analizy chemicznej. Świętosławska J.), Przem. chem., 1955, **11**, № 12, 659—665 (польск.)

Обзор. Библ. 28 назв. Н. Т.

43447. Дилемма аналитика.— (The analysts'dilemma.—), Chem. Age, 1955, **73**, № 1900, 1269—1273 (англ.)

Обсуждена зависимость между окраской комплекса, его устойчивостью и положением максимума поглощения. Рассмотрены условия получения окрашенных комплексов. Указан принцип выбора реагентов для колориметрич. определения катионов, являющихся слабыми окислителями и восстановителями. М. Ж.

43448. Новые аналитические методы в Польше. Кемула (Nowe metody analityczne w Polsce. Kemula W.), Przem. Chem., 1955, **11**, № 12, 657—658 (польск.)

Развитие современных методов аналитич. химии в Польше. Н. Т.

43449. Аналитическая химия Польши в 1945—1955 годах в цифровом выражении. Лада (Polska chemia analityczna w latach 1945—1955 w cyfrach. Lada Z.), Przem. chem., 1955, **11**, № 12, 669—670 (польск.)

С 1945 г. по июнь 1955 г. в Польше напечатано 566 статей (483 различных авторов) по аналитич. химии. Дан анализ тематич. классификации и применяемых методов. Н. Т.

43450. Ультрамикроколориметрическая аргентометрия. (Предварительное сообщение). Кирстен (Ultramicrocolorimetric argentimetry (Preliminary report). Kirsten Wolfgang J.), Mikrochim. acta, 1955, № 5-6, 1086—1087 (англ.)

В мерные колбы емк. 10 *мл* помещают 0,5, 10, 20 *μл* испытуемого р-ра. Прибавляют по 5 *мл* реактива (2 *мл* 85%-ной H_3PO_4 в 150 *мл* этилацетата), 2 *мл* р-ра 10 *мг* дитизоната Ag в 100 *мл* $CHCl_3$, перемешивают и разбавляют до метки этилацетатом. Cl^-, Br^-, J^- и S^{2-} в указанной среде реагируют с Ag с выделением дитизона. Последний определяют фотометрированием при 598 *мμ* на спектрофотометре Бекмана (модель В) в 1-*см* кюветах. Метод весьма чувствителен; р-ция с S^{2-} носит качеств. характер. Ф. Л.

43451. К вопросу о разделении и открытии катионов в присутствии анионов фосфорной, фтористоводородной, кремневой, борной, щавелевой и мышьяковой кислот. Блан, Расин (Mise au point sur la séparation et la caractérisation des cations en présence des anions phosphorique, fluorhydrique, silicique, borique, oxalique et aussi arsénique. Blanc P., Racine J.), Chim. analyt., 1955, **37**, № 8, 264—266 (франц.)

Метод основан на превращении фосфатов, оксалатов и других нерастворимых в аммиачной среде солей металлов группы $(NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2CO_3$ в соответствующие карбонаты. Анализ р-ров, содержащих фосфаты, фториды, силикаты, бораты, оксалаты и арсенаты, начинают с отделения катионов Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} и Mg^{2+} от катионов Al^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} и Zn^{2+} осаждением последних при действии $(NH_4)_2S$ в присутствии NH_4Cl и небольшого избытка NH_4OH. Если фильтрат содержит коллоидный NiS, его нейтрализуют HCl и осадок NiS отфильтровывают. Фильтрат упаривают досуха; остаток прокаливают до удаления NH_4Cl и после растворения исследуют общеизвестными методами на Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} и Mg^{2+}. Осадок, образовавшийся в результате обработки исходного р-ра сульфидом аммония, промывают и обрабатывают кипящей HCl (1 : 5). Твердый остаток на фильтре, содержащий CoS + NiS, растворяют в царской водке для последующего открытия Co и Ni обычными методами. К кипящему фильтрату от удаления CoS + NiS добавляют твердый K_2CO_3, кипятят 5 мин., прибавляют 20 *мл* воды и ~ 1 *г* Na_2O_2, снова кипятят и фильтруют. Остаток на фильтре обрабатывают CH_3COOH (1 : 6) и определяют в р-ре катионы Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} и Mg^{2+}, а в нерастворившемся осадке — марганец и железо. В фильтрате от карбонатного осаждения известными методами определяют Cr^{3+}, Al^{3+} и Zn^{2+}. Н. П.

43452. Скорость и механизм реакций и роль растворителя. Эймис (Rates, mechanisms, and solvent. Amis Edward S.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1672 (англ.)

При рассмотрении кинетики р-ций, протекающих с участием заряженных частиц или полярных молекул,

необходимо учитывать роль ионной атмосферы и диэлектрической постоянной (D) среды. В соответствии с известными ур-ниями (РЖХим 1954, 44432), логарифмы уд. констант скорости (k) р-ций между ионами и полярными молекулами линейно зависят от обратных значений D. Эта зависимость выполняется для гидролиза метилпропионата и этилацетата, а также для ряда других случаев гидролиза сложных эфиров. Скорость гидролиза этих эфиров в щел. среде определяется скоростью взаимодействия полярных молекул с отрицательно заряженными ионами OH^-, причем процесс проходит через ряд последовательных ступеней. Линейная зависимость между $\lg k$ и $1/D$ выполняется также для инверсии сахарозы в смесях диоксана с водой и для р-ции диацетонового спирта с ионами OH^-. Инверсию сахарозы катализируют ионы гидроксония. Линейная зависимость между $\lg k$ и $1/D$ выполняется и при р-циях между дипольными молекулами, напр. при взаимодействии между третичным бутилхлоридом и водой. В этом случае кинетика р-ции определяется взаимодействием между самими дипольными молекулами. В соответствии с ур-нием Бренстеда — Христиансена — Скотчарда, для р-ций между ионами в разб. р-рах график зависимости между $\lg k$ и $\sqrt{\mu}$ (μ — ионная сила р-ра) должен быть прямолинейным. Его наклон для одноименно заряженных ионов положителен, для разноименно заряженных — отрицателен. При $\mu = 0$ прямая зависимости $\lg k$ от $1/D$ имеет положительный наклон для разноименно заряженных и отрицательный — для одноименно заряженных ионов. На скорость р-ции может влиять значение D вблизи частицы растворенного в-ва и явление селективной сольватации. Н. П.

43453. **Идентификация короткоживущих частиц при химических реакциях. Применение фотолиза, вызванного вспышкой, и твердых стеклообразных растворителей для идентификации и изучения скоростей реакции промежуточных веществ. Эйбрахамсон** (Identification of short-lived species in chemical reactions. Use of flash photolysis and rigid glassed solvents in identification and rate studies of reaction intermediates. Abrahamson Edwin W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1695—1698 (англ.)

Известны 3 типа короткоживущих частиц: 1) молекулярные или ионные комплексы, 2) атомы и свободные радикалы и 3) атомы и молекулы в возбужденном состоянии. Частицы первого типа образуются, напр., при взаимодействии энзимов с субстратами. Для изучения молекулярных комплексов наиболее целесообразно применять известный метод струй (Hartridge H., Roughton F., Proc. Roy. Soc., 1923, **A104**, 376), усовершенствованный Чэнсом (Chance B., J. Franklin Inst., 1940, **228**, 459). Ход р-ции в этом методе контролируется спектрофотометрически. Частицы второго типа, имеющие значения для цепных р-ций, несмотря на большое число работ, мало изучены. Частицы третьего типа, в отличие от радикалов, могут затрачивать избыточную энергию не только на хим. р-цию, но и на флуоресценцию, фосфоресценцию и безрадиационные переходы. Такие частицы участвуют в фотосенсибилизированных р-циях, проблема их изучения сводится к их выделению в достаточно высоких конц-иях. С этой целью необходим источник очень интенсивной радиации, обеспечивающий введение в реакционную систему больших кол-в энергии в течение очень небольшого промежутка времени. Метод вспышки, использующий тормозной разряд в конденсаторе (Porter G., Proc. Roy. Soc., 1950, **A200**, 284), позволяет получать кол-ва возбужденных частиц, достаточные для спектрофотометрич. исследования (до $10^{-4}M$). Применение этого метода к взрывной р-ции между H_2 и O_2, сенсибилизированной NO_2, показало, что цепной процесс начинается с р-ции: $H_2 + O \rightarrow H + OH$. Поскольку скорость исчезновения радикалов OH увеличивается с давлением H_2, в цепном процессе должна принимать участие р-ция: $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$. Изучаемый процесс должен быть более длительным, чем сама вспышка. Высокие конц-ии короткоживущих частиц получают также с применением стеклообразующих р-рителей, напр. смеси эфира, изопентана, спирта, замороженной при т-ре жидкого азота. Твердая среда мешает рекомбинации радикалов или ионных осколков, образующихся при облучении светом из молекул растворенного в-ва. Поэтому для изучения спектров таких частиц можно использовать обычные спектроскопич. методы. Этим методом изучались спектры ряда сложных радикалов: дифенилазота, фенилсеры, трифенилметила (Lewis G. N., Lipkin D., J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 2801). Н. П.

43454. **Индуцированные реакции в аналитической химии. Медалья** (Induced reactions in analytical chemistry. Medalia A. I.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1678—1683 (англ.)

Индуцированные р-ции (ИР) могут быть серьезным источником ошибок в объемных и колориметрич. методах анализа, основанных на окислительно-восстановительных процессах. При этом сопряженные р-ции, в которых актор взаимодействует и с акцептором и индуктором, могут обусловливать ошибку порядка 200—300%. Значительно большие погрешности связаны с индуцированными цепными р-циями (ИЦР), в которых актор взаимодействует только с акцептором. К ИР первого типа относится р-ция окисления Mn^{2+} 6-валентным Cr, индуцированная арсенит-ионом. Как и в других случаях, эта ИР протекает с участием неустойчивого промежуточного продукта, образующегося в результате первичной р-ции (Cr (4+)). В ИЦР промежуточными продуктами часто являются радикалы. При определении перекисей (I) с применением солей Fe^{2+} могут иметь место 2 различные ИЦР, в которых роль актора играет или I или Fe^{2+}. В первом случае р-ция идет в отсутствие растворенного O_2 и получаются заниженные результаты определения I. Во втором случае р-ция идет в присутствии растворенного O_2 и получаются завышенные результаты определения I. В р-рах, содержащих органич. соединения, напр. спирт, в присутствии O_2 получаются завышенные (до 1250% от взятого кол-ва H_2O_2), в отсутствие O_2 — заниженные (5,5—98% от взятого кол-ва H_2O_2) результаты определения H_2O_2. Механизм ИЦР для обоих случаев подробно рассматривается. Знание механизма ИЦР помогает найти способы их устранения. Одним из возможных путей является подавление ИЦР с помощью р-ций переноса цепей. При определении I с этой целью добавляют ионы Br^-, реагирующие с радикалами $OH\cdot$: $Br^- + HO\cdot \rightarrow Br\cdot + OH^-$; атомы $Br\cdot$ окисляют Fe^{2+} до Fe^{3+}. В результате в-ва взаимодействуют в стехиометрич. отношениях по ур-нию: $ROOH + 2Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow ROH + 2Fe^{3+} + H_2O$ (ROOH — органич. I). Для подавления ИЦР можно использовать не только Br^-, но и Cl^-, ацетон, CH_3COOH, $CH_2 = CHX$. В последнем случае р-ция между ROOH и Fe^{2+} идет в отношении 1 : 1. Н. П.

43455. **Отличительные признаки изоморфного и адсорбционного соосаждения. Коренман И. М.,** Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2399—2401

Для определения типа процесса соосаждения определяют кол-во соосажденного микрокомпонента (при переменных его кол-вах) и его кол-во, оставшееся в р-ре, при постоянных кол-вах макрокомпонента и прочих условиях; по полученным данным строят изотерму адсорбции; характер последней зависит от типа соосаждения. Изотерма адсорбционного соосаждения описывается ур-нием $C_2 = \alpha C_1^{1/n}$ (1), где C_2 — кол-во соосажденного микрокомпонента, C_1 — кол-во микро-

компонента, оставшееся в р-ре, α и n—постоянные; логарифмируя ур-ние (1), получают $\lg C_2 = \lg \alpha + (\lg C_1)/n$ (2), так как $n \neq 1$, то прямая, описываемая ур-нием (2), в координатах $\lg C_2 - \lg C_1$ имеет угол наклона $< 45°$. Изотерма изоморфного соосаждения описывается ур-нием $x/(a-x) = Dy\,(b-y)$ (3), где x — кол-во соосажденного микрокомпонента, равное C_2, a — начальное кол-во микрокомпонента, y — кол-во осажденного макрокомпонента, b — начальное кол-во макрокомпонента, D — коэфф. распределения; при заданных условиях $Dy/(b-y) = \text{const}$, поэтому $\lg x - \lg(a-x) = \text{const}$, или $\lg x = \lg(a-x) + \text{const}$ (4); угол наклона прямой, описываемой ур-нием (4), в координатах $\lg x - \lg(a-x)$ равен 45°. Вывод не изменяется, если изоморфное соосаждение описывать логарифмич. ур-нием $\lg[(a-x)/a] = k \lg[(b-y)/b]$.

А. З.

43456. **О растворимости оксихинолятов кальция и магния. Попель А. А., Гладкова А. В.,** Уч. зап. Казанск. ун-та, 1955, **115**, № 3, 89—92

Определена растворимость оксихинолинатов Mg и Ca в водно-спиртовых р-рах: твердый оксихинолинат, промытый водно-спиртовым р-ром, заливали таким же р-ром и помещали в термостат. Через 8—10 час. отбирали пробы р-ров, твердую фазу отфильтровывали и кол-во перешедшего в р-р оксихинолината определяли иодометрически и по остатку. Найдено, что растворимость оксихинолината Ca в 2—3 раза больше растворимости оксихинолината Mg; растворимость оксихинолината Ca в р-рах, содержащих 0,01 *M* $CaCl_2$, в 30—40 раз больше растворимости оксихинолината Mg в р-рах, содержащих 0,01 *M* $MgCl_2$. Сделан вывод, что в случае внутрикомплексных соединений произведение растворимости не может полностью характеризовать их растворимость.

Ф. Л.

43457. **Определение растворимости некоторых роданортутных солей. Свинарский, Чакис** (Oznaczanie rozpuszczalności niektórych rodanortęcianów. Swinarski A., Czakis M.), Przem. chem., 1955, **11**, № 7, 384—385 (польск.; рез. русс., англ.)

Определена растворимость солей типа $M[Hg(SCN)_4]$, где M — Zn, Cu, Co и Cd, в воде при 18° с помощью фотометра Пульфриха. Произведения растворимости при 18° равны: $Zn[Hg(SCN)_4]$ $3{,}06 \cdot 10^{-8}$; $Cu[Hg(SCN)_4]$ $3{,}31 \cdot 10^{-8}$; $Co[Hg(SCN)_4]$ $2{,}88 \cdot 10^{-7}$; $Cd[Hg(SCN)_4]$ $3{,}81 \cdot 10^{-6}$. Определенная этим методом растворимость $Zn[Hg(SCN_4)]$ хорошо согласуется с литературными данными (Kolthoff I. M., Stenger V. A. Volumetric analysis. New York, 1943).

Т. А.

43458. **Химические методы анализа благородных металлов и перспективы их развития. Пшеницын Н. К.,** Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, вып. 32, 5—19

Обсуждены весовые методы определения Pt и ее спутников, объемные и колориметрич. методы определения Pt-металлов (ПМ) и методы определения Au и отмечена необходимость: 1) разработки хим. и электрохим. методов растворения материалов, содержащих ПМ, 2) изучения хим., физ. и хроматографич. методов отделения ПМ от неблагородных металлов, 3) изыскания методов разделения ПМ на группы при помощи органич. и неорганич. реагентов, 4) разработки весовых методов определения Ir и Rh, 5) введения потенциометрич. методов в схему анализа, 6) развития работ по полярографии ПМ, 7) применения радиоактивационных методов к определению малых кол-в ПМ, 8) разработки методов разделения ПМ с помощью ионного обмена и хроматографии на бумаге, 9) развития работ по применению органич. реактивов и 10) изучения хим. и физ.-хим. свойств соединений благородных металлов, используемых в анализе.

Н. П.

43459. **Аналитическое применение фотохимического действия света. II. Определение щавелевой кислоты путем фотохимического окисления в присутствии солей 3-валентного железа. Гопала-Рао, Арвамудан** (Analytical applications of the photochemical action of light. II. Determination of oxalic acid by photo-oxidation in the presence of ferric salts. Gopala Rao G., Aravamudan G.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 5, 415—418 (англ.; рез. франц., нем.)

Метод основан на фотохим. окислении $H_2C_2O_4$ в сернокислом р-ре избытком железных квасцов (I) и последующем титровании образовавшегося Fe^{2+} р-ром $NaVO_3$ по дифенилбензидину или дифениламинсульфонату в присутствии H_3PO_4. Реакционную смесь, состоящую из 10 *мл* 0,04492 н. $H_2C_2O_4$ + 10 *мл* 0,1 н. I + 10 *мл* 4 н. H_2SO_4, разбавляют до 50 *мл* и облучают ярким солнечным светом до исчезновения желтой окраски оксалатного комплекса Fe(3+) (15 мин.). При облучении светом 1000-*вт* лампы с W-нитью окисление $H_2C_2O_4$ продолжается ~3 часа, при облучении светом кварцевой Hg-лампы ~6 час. Погрешность определения 0,22—0,89 *мг-экв* $H_2C_2O_4 \leqslant 0{,}2\%$. HCOOH не мешает определению $H_2C_2O_4$ описанным методом, но мешает перманганометрич. титрованию $H_2C_2O_4$ в кислых р-рах. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 22723.

Н. П.

43460. **Применение органических реактивов для выделения аналитических осадков косвенным методом (в гомогенном растворе). Липец** (Zastosowanie odczynników organicznych do wytrącania osadow analitycznych na drodze posredniej (w roztworze jednorodnym). Lipiec T.), Przem. chem., 1955, **11**, № 12, 675—677 (польск.)

Обсуждено применение гидролизующихся в воде органических реактивов в неорганическом анализе. Вместо сероводорода предложено применять тиоацетамид, используемый также как противоядие при отравлении тяжелыми металлами в лабор. условиях. Библ. 55 назв.

Н. Т.

43461. **Применение тиосемикарбазонов в качестве реактивов в неорганическом анализе и в качестве антибактериальных средств. Часть II. Митра, Гуха-Сиркар** (Use of thiosemicarbazones as reagents in inorganic analysis and antibacterials. Part II. Mitra G. N., Guha Sircar S. S.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 7, 435—441 (англ.)

Тиосемикарбазоны альдегидов и кетонов (*n*-аминоацетофенона, *o*-нитробензальдегида, изатина, *o*-хлоробензальдегида, бензальацетона, фурфурола, анизальацетона, салицилальацетона) изучены в качестве реактивов на Ag, Hg, Pb, Cu, Cd, Bi, As, Sb, Sn, Fe, Al, Cr, Co, Ni, Zn, Mn, Ca, Ba, Sr, Mg; отмечено образование осадков и окрашенных соединений при различных pH; несколько соединений количественно осаждают Cu, Co, Ni; производное бензальацетона пригодно для определения Co и Cu; производные бензаль-, анизаль-салицилальацетона применимы для открытия Cu и Co при разбавлении $\leqslant 1:10^7$; некоторые из изученных соединений дают окрашенные соединения с молибдатом, нитритом и ферроцианидом; антибактериальное действие некоторых производных на *E. coli* и *Staphylococcus* незначительно. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 1181.

А. З.

43462. **Использование дифенилрубеановодородной кислоты в качестве колориметрического реагента. Ксавьер, Рай** (Diphenyl rubeanic acid as a colorimetric reagent. Xavier J., Rây P.), Sci. and Culture, 1955, **21**, № 3, 170—171 (англ.)

Дифенилрубеановодородная к-та $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (I) образует окрашенные осадки с ионами многих металлов. Затруднения, вызываемые окраской спирт. р-ра I, устраняют применением почти бесцветного р-ра,

получаемого смешением 50 *мл* 0,1%-ного р-ра I и 50 *мл* 1 или 0,5 н. NaOH. Образующиеся осадки растворимы в пиридине и могут быть идентифицированы; на капельную пластинку наносят 1 каплю разб. р-ра NaOH, 1 каплю 0,1%-ного р-ра I и 1 каплю испытуемого р-ра. Для открытия Pd употребляют каплю 0,01%-ного р-ра I; NaOH не добавляют. Буро-красная окраска указывает на присутствие Co или Pd, розовато-фиолетовая — Ni, зеленовато-желтая — Cu. Растворимые в пиридине комплексы спектрофотометрируют. Б. Т.

43463. **Применение органических реактивов в неорганическом анализе. Часть I. Комплексы палладия с некоторыми аниловыми кислотами. Часть II. Определение тория с помощью некоторых аниловых кислот. Датта** (Use of organic reagents in inorganic analysis. Part I. Palladium complexes of some anilic acids. Part II. Determination of thorium with some anilic acids. Datta Sachindra Kumar), Z. analyt. Chem., 1955, 148, № 4, 259—266; 267—273 (англ.)

I. Изучено аналитич. поведение 7 к-т, синтезированных из фталевого ангидрида и ароматич. аминов (анилин, толуидин и др). Установлено, что фталаниловая, *п*-толилфталаниловая и α-нафтилфталаниловая к-ты количественно осаждают Pd при pH 2—4,5. К р-ру соли Pd^{2+} (pH 3,1), нагретому до кипения, приливают при помешивании 1%-ный спирт. р-р Na-соли или свободной к-ты, смесь выдерживают 5 мин. на водяной бане и оставляют на 18 час. Выпавший оранжевый или желтый кристаллич. осадок отфильтровывают, промывают горячим спиртом до удаления избытка реактива, затем горячей водой до удаления Cl^- и SO_4^{2-} и снова спиртом и высушивают при 115—120°. Указанные к-ты применимы для отделения Pd от Cu, Al, Ca, Ba, Sr, Zn, Mg, Co, Ni и др. Fe^{+}, Zr и Th мешают. Нитраниловые к-ты или *о*- и *м*-замещенные к-ты не образуют с Pd комплексных соединений.

II. Аниловые к-ты, полученные из фталевого ангидрида и *м*- и *п*-нитроанилина, *о*-анизидина и α-нафтиламина, количественно осаждают Th при pH 3—4,6. *м*-Нитроаниловая к-та наиболее эффективна. Стандартный р-р (~ 40 *мг*) $Th(NO_3)_4$ нейтрализуют по конго красному, разбавляют до 50 *мл*, нагревают до ~ 60°, приливают 5 *мл* 2%-ного р-ра NH_4Cl и небольшой избыток 1%-ного р-ра реактива в 50%-ном C_2H_5OH. *м*-Нитроаниловая к-та образует с Th желтый осадок, *п*-нитроаниловая — желтовато-белый. Комплексное соединение Th с аниловыми к-тами нерастворимо в разб. CH_3COOH. Легко растворяется в разб. неорганич. к-тах в р-ре $(NH_4)_2CO_3$ и разлагается при кипячении. В форме анилатов Th количественно отделяют от редкоземельных элементов при pH 2,6—3. Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Al^{3+}, Zn^{3+}, Mg^{2+} и др. не мешают. В присутствии Co, Ni и U необходимо переосаждение, Zr мешает. И. Г.

43464. **Использование основания Миллона в качестве аналитического реактива. Гхош** (Million's base as an analytical reagent. Ghosh Nripendra Nath), Sci. and Culture, 1955, 21, № 3, 165—166 (англ.)

При обработке основанием Миллона (I) из растворимых в воде солей металлов извлекаются анионы и образуются гидроокиси металлов. Для определения К 25 *мл* р-ра KCl встряхивают 10 мин. с 1,5—2,0 *г* I; осадок отфильтровывают, промывают водой до pH фильтрата ~8 и титруют фильтрат 0,1 н. H_2SO_4 в присутствии индикатора Уэслоу до пурпурно-красной окраски. Погрешность определения 0,18—45%. Б. Т.

43465. **Хроматографическое разделение и анализ газов. Янак** (Chromatografické dělení a analysa plynů. Janák J.), Paliva, 1955, 35, № 12, 357—361 (чеш.; рез. русс., нем.)

Обзор развития газовой хроматографии до начала 1954 г. Библ. 41 назв. Н. Т.

43466. **Новый способ разделения некоторых групп катионов при помощи хроматографии на бумаге. Стефанович, Яньич, Црноевич** (Нов начин одвајања неких група катјона помоћу хроматографије на хартији. Стефановић Борђе, Јањић Томислав, Црнојевић Ранко), Гласник Хем. друштва, 1955, 20, № 5, 343—348 (серб.; рез. англ.)

Описан метод разделения Fe^{3+}, Al^{3+} и Cr^{3+}, а также As^{+}, Sb^{3+} и Sn^{2+} при помощи хроматографии на бумаге ватман № 1 при 20—22°. Для разделения Fe^{3+}, Al^{3+} и Cr^{3+} наносят на бумагу каплю испытуемого р-ра в 2 н. HCl и высушивают на воздухе 10—15 мин. Р-рителем служит р-р 4 *г* NH_4SCN в 20 *мл* 2 н. HCl, к которому прибавляют 20 *мл* CH_3OH и 60 *мл* *н*-C_3H_7OH. За 22 часа фронт р-рителя перемещается на 32 *см*. Опрыскивают спирт р-ром ализарина и обрабатывают парами NH_3. Fe^{+} образует фиолетовую, Al^{3+} красную, а Cr^{+} красно-фиолетовую зоны. Cr^{3+} обнаруживают также при опрыскивании р-ром бензидина в H_2SO_4 (синяя зона) после окисления при помощи р-ра Na_2O_2 до CrO_4^{2-}. Для разделения As^{3+}, Sb^{3+} и Sn^{2+} наносят на бумагу каплю испытуемого р-ра в 2—4 н. HCl и высушивают 5—10 мин. Р-рителем служит р-р 4 *г* винной к-ты в 20 *мл* воды, к которому прибавляют 20 *мл* CH_3OH и 60 *мл* *н*-C_4H_9OH. Фронт р-рителя перемещается за 22 часа на 30 *см*. Опрыскивают р-ром дитизона в $CHCl_3$; Sn^{2+} образует фиолетовую, Sb^{+} красную, As^{3+} желтую зоны. Определены R_f : Fe^{3+} 0,97; Al^{+} 0,74; Cr^{3+} 0,63; Sb^{3+} 0,39; As^{3+} 0,61, Sn^{2+} 0,75. Н. Т.

43467. **Разделение кето- и энольных форм некоторых дитизонатов металлов при помощи хроматографии на бумаге. Вентурелло, Ге** (Separazione, mediante cromatografia su carta, delle forme chetoniche ed enoliche di alcuni ditizonati metallici. Venturello Giovanni, Ghe Anna Maria), Ann. chimica, 1955, 45, № 12, 1054—1071 (итал.)

Хроматографией на бумаге ватман № 1 (восходящий метод) разделены кето- и энольные формы дитизонатов Cu^{2+}, Hg^{2+} и Ag^{+}. Наилучший р-ритель C_4H_9OH или C_4H_9OH - H_2O (1 : 1). При понижении pH энольная форма переходит в кетоформу (полное превращение при pH ~ 1), при повышении pH кетоформа переходит в энольную (полное превращение при pH ~ 12). А. Б.

43468. **Разделение ионов серебра, одновалентной ртути и свинца методом радиальной хроматографии на бумаге. Васудева-Муртхи, Нараян, Рао** (Separation of silver, mercurous and lead ions by circular paper chromatography. Vasudeva Murthy A. R., Narayan V. A., Rao M. R. A.), Gurrent Sci., 1955, 24, № 5, 158—160 (англ.)

При изучении процесса разделения Ag^{+}, Hg^{+} и Pb^{2+} методом радиальной хроматографии на бумаге ватман № 1 или № 3 применяли следующие р-рители: C_4H_9OH - пиридин-вода (100 : 20 : 20) (I), C_4H_9OH насыщ. 4 н. CH_3COOH (II), коллидин, насыщ. 0,4 н. HNO_3 (III). Период орошения р-рителем 2—4 часа. Для опрыскивания применяли р-р NH_4OH, насыщ. H_2S. *Rf* для Ag^{+}, Hg^{+} и Pb^{+} при употреблении смеси I равен соответственно 0,86—0,87; 0,62—0,65; 0,34—0,33; со смесью II 0,44—0,43; 0,75—0,77; 0,48—0,45; со смесью III 0,97, ~ 0, ~ 0. Б. М.

43469. **Области применения и преимущества потенциометрического pH титрования. Рёпке, Нёйдерт** (Die Anwendungsgebiete und Leistungsfähigkeit der

pH — Titration. Röpke H., Neudert W.), Z. analyt. Chem., 1955, 148, № 4, 241—249 (нем.)

Обсуждены области применения аппаратуры (РЖХим, 1955, 46114) для автоматич. регистрации кривых потенциометрич., дифференциального потенциометрич. и амперометрич. титрования. По этим кривым определяют величины pH р-ров нейтр., кислых или основных солей в одном р-рителе или смеси р-рителей, эквивалентные веса, числа омыления, газообразные продукты (CO_2, HCN, NH_3 и др.). По титрованию разб. слабых, средних электролитов сильными к-тами или основаниями определяют величину $P_к$, по которой судят об изменении степени диссоциации электролитов при замене р-рителей, определяют осмотич. давление и конц-ию компонентов. По отклонениям от обычной формы кривых судят о процессах, происходящих при титровании (диффузии), и скорости р-ции. Е. А.

43470. Потенциометрическое титрование неводных растворов с использованием биметаллических электродов. Новак (Potenciometrické neutralisační titrace s dimetalickými elektrodami v nevodných roztocích. Novak Vlastimil), Chem. listy, 1955, 49, № 6, 848—853 (чеш.)

При титровании HCl в среде безводн. CH_3OH, содержащего 0,5 *мл* насыщ. р-ра LiCl в CH_3OH, при помощи 0,1 н. р-ра CH_3ONa с использованием насыщ. к. э. и электродов (Э) из Pt, W, Te, Sb, Au, Ag и графита (Г) установлено, что точки перегиба всех кривых титрования соответствуют точкам эквивалентности. Аналогичная картина наблюдается при использовании 12 биметаллич. Э, полученных путем комбинирования Э, характеризующихся большим скачком потенциала в точке эквивалентности (Pt, Te, W, Sb) с Э, характеризующимися малым скачком (Au, Ag, Г). Для титрования сильных и слабых к-т и оснований в безводн. CH_3OH рекомендуется пара Pt — Ag. Хорошие результаты получены также при работе с W — Ag, Te — Ag, Pt — Г, W — Г, Pt — Au и W — Au. При титровании $HClO_4$ р-ром CH_3COONa в среде лед. CH_3COOH (с 30%-ным содержанием $(CH_3CO)_2O$ наибольший скачок потенциала в точке эквивалентности наблюдается при употреблении W — и Au — Э. Потенциал графитового Э практически не изменяется. Из биметаллич. Э наилучшие результаты получены с парами W — Г Au — Г и Sb — Г. J. Н.

43471. Электрометрическое титрование по методу Карла Фишера. Пелт, Кёкер (De electrometrische Karl Fischer titratie. Pelt J. G. van, Keuker H.), Chem. weekbl., 1955, 51, № 7, 97—99 (голл.)

Описан прибор для практич. выполнения электрометрич. (методом заторможенной конечной точки) титрования по методу К. Фишера. Т. Л.

43472. Высокочастотное титрование (без электродов, погруженных в раствор). Рикка, Белломо (Titolazioni in alta frequenza senza elettrodi immersi nella soluzione. Ricca Bruno, Bellomo Athos), Ann. chimica, 1955, 45, № 12, 1217—1233 (итал.)

Описана установка для ВЧ-титрования, состоящая в основном из стабилизатора питания и апериодич. осциллятора, работающего с частотой 4—7 *Мгц*; для титрования применяют ячейку конденсаторного типа. Частоту измеряют радиоприемником ВС-312 G Филко. На примерах показана пригодность установки для титрований по методам нейтр-ции, осаждения и оксидиметрии. Б. А.

43473. Кулометрическое титрование высших ненасыщенных жирных кислот хлором. Чута Ф., Кучера З., Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 6, 1456—1463 (рез. нем.)

См. РЖХим, 1954, 20404.

43474. К вопросу о причинах ошибок при спектральном анализе руд. Нэдлер В. В., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 3, 307—310

Описаны результаты оценки возможного влияния неоднородности пробы и различия минералогич. состава эталонов и проб на погрешности спектрального анализа руд. При содержании определяемого компонента (в %) 0,01; 0,1 и 1,0, числе зерен в пробе $6 \cdot 10^2$; $6 \cdot 10^3$ и $6 \cdot 10^4$ средние квадратичные отклонения от среднего содержания компонента в пробе весом 30 *мг* (уд. вес. компонента 5 *г/см*^{3}) составляют соответственно (в %) ± 4; $\pm 1{,}3$ и $\pm 0{,}4$. При содержании компонента $>0{,}1\%$ влиянием неоднородности пробы можно пренебречь. Для изучения влияния состава проб и эталонов исследованы 3 образца кварца, содержащие Pb (в форме галенита) в кол-ве (в %) 0,0125; 0,025 и 0,05. Внутренним стандартом служил Bi (в форме Bi_2O_3). К 2 пробам смеси образцов с Bi_2O_3 добавляли соответственно 10% Na_2CO_3 и 10% Fe_2O_3, в третью пробу добавки не вводили. Спектры фотографировали на спектрографе ИСП-22 с 3-линзовым конденсором и вертикальной дугой переменного тока (12 *а*) между угольными электродами в качестве источника возбуждения. Экспозиция 30 сек. Спектры всех трех серий проб снимали на одну пластинку. По результатам фотометрирования построены кривые $\lg(J_{Pb}/J_{Bi} = f(K_{Pb})$, где K_{Pb}—конц-ия Pb. В присутствии добавки Fe_2O_3 относит. интенсивность линии Pb 2833/Bi 2898 увеличилась на 26%, в присутствии Na_2CO_3 — на 150%. При изучении влияния относит. изменения т-ры получено среднее значение lg Bi 3068/Bi 2898 = $1{,}27 \pm 0{,}03$. Т-ру вычисляли по ур-нию $T = [E_1 - E_2] \cdot 0{,}625/[\lg C - \lg I_1/I_2]$, откуда $T = 8100/(\lg[Bi\ 3068/Bi 2898] + 0{,}61)$. При составе пробы SiO_2; $SiO_2 + 10\%\ Na_2CO_3$; $SiO_2 + 10\%\ Fe_2O_3$ т-ра межэлектродного пространства (в °K) равна соответственно 4900 ± 100; 4300 ± 100; 4750 ± 100. На основании полученных данных подсчитано ожидаемое изменение относит. интенсивности линий Pb 2833/Bi 2892 при изменении т-ры дуги за счет добавки. Установлено, что наблюдаемое изменение интенсивности превышает ожидаемое, обусловленное температурным эффектом. Контрольные опыты с Cu и W показали, что и для этих элементов наблюдаются типичные смещения кривых, не объясняемые температурными и ионизационными эффектами. Сделан вывод, что важную роль играет скорость испарения, влияющая на конц-ию атомов в газовой фазе и зависящая от изменения т-ры расплава пробы на поверхности электрода. Т Л.

43475. Применение квантометра для анализа стали.— (Quantometer speeds steel analysis.—), Metal Treatm. and Drop. Forging, 1955, 22, № 119, 358 (англ.)

При применении квантометра продолжительность анализа образца стали значительно сокращается; воспроизводимость результатов (~0,2%) соответствует имеющей место при обычных методах анализа. Образец каждой плавки стали подается по пневматич. трубопроводу в лабораторию, где его измельчают и анализируют; результаты анализа сообщают в литейных цех с помощью электронного прибора. Доставка образца в лабораторию занимает ~4 мин., его подготовка 2 мин., производство анализа 1 мин. и сообщение результатов в цех <2 мин. Общая продолжительность анализа составляет ~9 мин. Т. Л.

43476. Квантометр и спектральный анализатор. Смит (Quantateller en spectraal-analysator. Smit Chr.), Chem. weekbl., 1954, 50, № 51, 889—894 (голл.)

Описан принцип работы квантометра и спектрального анализатора (приведены принципиальные схемы) и сравнены результаты, получаемые при применении обоих приборов. Обсуждена проблема селективного

испарения Cu в присутствии Ag в качестве внутреннего стандарта; измерения вели, пользуясь парами линий Cu 3274 — Ag 3280 (в случае спектрографа с кварцевой оптикой) и Cu 5153 — Ag 5470 (в случае спектрографа со стеклянной оптикой). Установлено, что скорости испарения Cu и Ag различны и что в начале экспозиции Ag испаряется быстрее. Т. Л.

43477. **Быстродействующий газоанализатор с использованием ионизации альфа-частицами. Дейслер, Мак-Генри, Уилхем** (Rapid gas analyzer using ionizationi by alpha particles. Deisler Paul F., Jr, McHenry Keith W., Wilhelm Richard H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1366—1374 (англ.)

Описаны метод и аппарат для быстрого анализа бинарных и многокомпонентных смесей газов, обладающих различными мол. весом, атомным весом или электронной структурой, с применением ионизации α-частицами. Измеряют ток, проходящий через ионизированный газ при подведении напряжения к электродам, помещенным в исследуемом газе. Рекомендуемый источник α-частиц — продукт распада радия D — Po, помещают внутри газоанализатора. Газоанализатор состоит из стеклянного цилиндра, в который через резиновую пробку вводят два электрода, на один из которых наносят источник α-частиц. При постоянном напряжении на электродах ток, возникающий между ними, зависит только от уд. ионизации газа (числа ионных пар, образующихся от прохождения через газ α-частиц), т. е. от природы газа при постоянных т-ре и давлении. Приведены кривые зависимости тока от напряжения, по которым определяют оптимальное напряжение. Измерительная аппаратура аналогична применяемой для ионизационных камер. Испытание газоанализатора производили для смесей H_2 - N_2, H_2 - C_2H_4, C_2H_4 - C_2H_6 и N_2-CO_2, а также N_2-H_2-C_2H_6. Прибор непригоден для анализа смеси пара- и ортоводорода и H_2 - D_2. Газоанализатор применим в стационарных условиях и для газовых потоков. Период инерции отсутствует. Погрешность 0,2—0,3 мол. %. М. Э.

43478. **Две улучшенные системы контроля для горизонтальных микробюреток. Хамлин, Бейтер** (Two improved control systems for horizontal microburettes. Hamlin A. G., Bather J. M.), Analyst, 1954, **79**, № 943-657 (англ.)

Контроль расхода р-ра в первой системе осуществляется клапаном, состоящим из винта с поршнем на конце и сальника с прокладкой из неопрена. Поршень вводят в отвод из бюретки через слой Hg. Во второй системе клапан состоит из капиллярной трубки, уплотненной Pt-проволочкой. Каждая бюретка снабжена клапаном для быстрого титрования и Hg-ловушкой. Г. Ю.

43479 К. **Систематизированный справочник по объемному анализу. Количественное определение химических веществ объемным путем в жидкостях, твердых телах и газах. Изд. 13-е. Саттон** (A systematic handbook of volumetric analysis, or the quantitative determination of chemical substances by measure, applied to liquids, solids and gases. 13 th. ed. Sutton Francis. London, Butterworth's Scient. Publ., 1955, XIV, 752 p., ill., 63 sh.) (англ.)

43480 К. **Курс аналитической химии (Для нехим. специальностей техникумов). Изд. 5-е, перераб. Алексеев В. Н.** М., Госхимиздат, 1955, 436 стр., илл., 9 р. 50 к.

43481 К. **Качественный анализ. Алексеев** Пер. с русс. (Analiza jakościowa. Alekseev V. N. Z. ros. Warszawa, Państw. Wydavn. Nauk., 1955, 464 s., il., 34. 50 zł.) (польск.)

43482 К. **Качественный химический анализ. Блок** Перев. с русс. (Jakościowa analiza chemiczna. Blok N. I. Z. ros. Warszawa, Pansrtw. Wydawn. Nauk., 1955, 644 s., il., 40. 50 zł.) (польск.)

43483 К. **Качественный анализ. Эриставн** (თვისებითი ანალიზი. ერისთავი ღ. ი.), თბილისი, ტექნიკა და შრომა, 1955, 340 გვ., 8 მან. Тбилиси, «Техника да шрома», 1955, 340 стр., 8 руб. (груз.)

43484 К. **Количественный неорганический анализ. Лабораторное руководство. Белчер, Наттен** (Qauntitative inorganic analysis: A laboratory manual. Belcher Ronald, Nutten Albert John. London, Butterworths Scient. Publ., 1955, viii, 337 p., ill., 25 sh.) (англ.)

43485 К. **Колориметрический анализ. Бабко, Пилипенко.** Перев. с русс. (Analiza kolorymetryczna. Babko A. K., Pilipenko A. T. Z. ros. Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1955, 340 s., il., 32. 50 zł.) (польск.)

43486 К. **Спектральный анализ. Аннотир. указатель советских работ по спектральному анализу. 1931—1950.** Сост. **Кибисов Г. И., Стерин Х. Е., Вреден-Кобецкая Т. О.** М., АН СССР, 1955, 183 стр., 6 р. 40 к.

43487 К. **Количественный анализ лекарственных веществ. Изд. 2-е, пересмотр. и расшир. Гарратт** (The quantitative analysis of drugs. 2 nd ed. rev. and enlarg. Garratt Donald Clarence. London. Chapman and Hall, 1955, XV + 670 p., ill., 70 sh.) (англ.)

43488 Д. **Реакции превращения одних осадков в другие в аналитической химии. Баньяи** (Csapadékcseréléses reakciók az analitikai kémiában. Bányai Eva. Kand. értekezés tézisei. Tud. Minősitő Bizottsag, Budapest, 1954, (1955) Magyar. nemzeti bibliogr., 1955, № 2, 49 (венг.)

43489 Д. **Капиллярно-аналитическое исследование неорганических солей, органических красителей и растительных вытяжек. Блудау** (Kapillaranalytische Studien an anorganischen Salzen, organischen Farbstoffen und Pflanzenauszügen. Bludau Hans. Diss. Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1365 (нем.)

См. также: Спектральный анализ 42266, 42272, 42342. Полярография 42867. Хроматография 42864, 42867. Др. вопр. 42195, 42313, 42435.

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

43490. **Простой метод идентификации двуокиси титана в форме рутила и анатаза. Дантума** (Een eenvoudige methode ter onderscheiding van rutiel- en anataas-titaandioxyde. Dantuma R. S.), Verfkroniek, 1954, **27**, № 3, 64—67 (голл.)

Два кристаллич. типа TiO_2 — рутил и анатаз обладают различной способностью к отражению коротких световых волн (фиолетовых и УФ), источником которых служит лампа Филипса. Установлена зависимость между отражательной способностью TiO_2 в форме рутила и анатаза и стойкостью красок на основе этих пигментов к мелению. Как правило, степень меления выше при употреблении TiO_2 в форме анатаза. Описан относительно простой фотографич. метод идентификации рутила и анатаза; испытание продолжается 1—2 часа. Ввиду отсутствия достаточных данных для интерпретации процесса деления предложены 2 гипотезы для объяснения различия в плотности негативов, полученных при опытах с двумя типами TiO_2. Т. Л.

43491. **Отделение и прямое определение титана, железа и алюминия при помощи купферона и комплексона III. Вечержа, Бибер** (Dělení a přímé stanovení titanu, železa a hliníku pomocí kupferronu a komplexonu III. Večeřa Zdeněk, Bieber Boleslav), Slévárenství, 1955, **3**, № 11, Práce českosl. výzk. slévárensk., 31—36 (чеш.; рез. русс., англ., франц.)

Разработан метод определения Ti в присутствии Al и Fe, основанный на осаждении Ti купфероном (I), в аммиачной среде в присутствии комплексона III (II). I осаждает в присутствии II при pH 7 соли Ti, Zr, Be, UO_2^{2+} и Al; при pH 5—6 Fe, Th, Ce (а при наличии винной к-ты также Sn и Sb), при pH 5 La и Bi. Соли Pb, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Hg, Cd, Zn, а также MoO_4^{2-}, VO_3^- — и WO_4^{2-} осадка не дают. Для определения Ti в ферротитане 0,1 *г* пробы растворяют в 50 *мл* царской водки и р-р выпаривают с 10 *мл* конц. H_2SO_4 на песчаной бане до паров SO_3. Для удаления SiO_2 остаток размешивают с 30 *мл* конц. HCl и 100 *мл* горячей воды, фильтруют, фильтрат выпаривают с 5 *мл* HF и 10 каплями H_2SO_4 досуха, остаток сплавляют с $KHSO_4$, растворяют в воде и р-р смешивают с фильтратом. Осадок купферонатов Ti и Fe, выделенный при помощи 4%-ного р-ра **I**, растворяют в смеси 50 *мл* разб. HNO_3 (1 : 1) и 20 *мл* 40%-ной H_2O_2. К полученному р-ру прибавляют избыток 0,1 *M* **II**, несколько капель 0,1 %-ного спирт. р-ра бромкрезолового пурпурного, NH_4OH (1 : 1) до изменения окраски, 10 *мл* 30%-ного р-ра CH_3COONa и избыток 4%-ного р-ра I (при 10°). Через 10 мин. осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным р-ром NH_4Cl, прокаливают при 1000° и взвешивают в форме TiO_2. Для определения Ti в титановых белилах, рудах и отходах промышленности сплавляют 0,1—0,3 *г* пробы с 10—20-кратным колвом $KHSO_4$, сплав растворяют в H_2SO_4 (1 : 1) и далее ведут анализ, как указано выше. При анализе руд, содержащих большое кол-во SiO_2, пробу сплавляют с 10-кратным кол-вом карбоната K-Na. Н. Т.

43492. **Определение циркония и его комплексы с оксалатами. Моханти, Сингх, Кришна-Мурти** (Estimation and complexes of zirconium with oxalates. Mohanty S. R., Singh D., Krishna Murty J. Gopala), Current Sci., 1955, **24**, № 7, 229 (англ.)

Метод определения Zr основан на его колич. осаждении в форме $Zr(C_2O_4)_2$ и прокаливании осадка до ZrO_2. Конец осаждения определяют по положению скачка э. д. с. (*E*) цепи Hg | Hg_2Cl_2, насыщ. KCl|| насыщ. KCl|| || Zr $(NO_3)_4$|Pt. При добавлении избытка р-ра $Na_2C_2O_4$ осадок $Zr(C_2O_4)_2$ растворяется с образованием комплексного оксалата $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2 Na_2C_2O_4$. Дальнейшее добавление осадителя ведет к образованию еще двух комплексов: $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 4Na_2C_2O_4$ и $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 6 Na_2C_2O_4$. Те же соединения образуются при добавлении к $Zr(NO_3)_4$ других растворимых оксалатов или $H_2C_2O_4$. Образование простого и комплексных оксалатов Zr отмечается максимумами на кривой зависимости $\Delta E/\Delta v$ от объема добавленного растворимого оксалата (*v*). Н. П.

43493. **Прямое спектрофотометрическое определение тория при помощи 2-(*п*-сульфофенилазо)-1,8-диоксинафталина-3,6-дисульфокислоты. Банерджи** (Direct spectrophotometric determination of thorium with 2-(*p*-sulphophenylazo)-1,8-dihydroxy naphthalene 3,6-disulphonic acid. (Spands). Banerjee Gurupada), Sci. and Culture, 1955, **20**, № 12, 611—612 (англ.)

Максимум светопоглощения фиолетово-голубого комплекса Th с реактивом лежит при 580 *мμ*, где светопоглощение реактива ничтожно. Комплекс устойчив в кислой среде; при pH 2,6 — 3,6 поглощение постоянно в течение 24 час. Окраска р-ра подчиняется закону Бера. Практич. чувствительность соответствует 0,04 γ/*мл* Th. Введение 3,0 *мл* 0,1 %-ного р-ра реактива достаточно для связывания в комплекс 0,1 *мг* Th. Д. К.

43494. **Определение свинца в стали дитизоном. Савич К. К., Полянский В. Н.**, Сб. Тр. Моск. веч. металлург. ин-та, 1955, вып. 1, 156—157

Для определения малых кол-в Pb в стали дитизонатным способом навеску растворяют в к-те и удаляют Fe эфирной экстракцией, затем р-р нагревают на водяной бане, промывают CCl_4 до удаления эфира, экстрагируют Pb в форме дитизоната и определяют его кол-во с помощью фотоколориметра ФК-1 пр и pH водн. фазы, равным 8. Б. Т.

43495. **Химия ниобия и тантала. XV. Спектроаналитическое определение малых концентраций олова в пятиокиси ниобия. Хольдт, Шефер** (Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal XV. Die spectralanalytische Bestimmung kleiner Zinngehalte in Niob (V)-exyd-Präparaten. Holdt Gottfried, Schäfer Harald), Z. analyt. Chem., 1955, **146**, № 1, 4—11 (нем.)

При съемке спектров на движущихся фотопластинках установлено, что в начале горения дуги образуется труднолетучий карбид ниобия, затем происходит равномерное испарение Nb и Sn и наконец — разрушение карбида и повышение интенсивности линий ниобия. Нижним электродом служит уголь длиной 20 *мм* и диам. 5 *мм*, с каналом глубиной 19 *мм* и диам. 1,4 *мм*. У дна электрода внешний диаметр уменьшен до 3 *мм*. Электрод закрепляется в зажиме вверх дном и вниз отверстием. Образование карбида заканчивается до прогорания отверстия в электроде. В момент открытия отверстия исчезает катодное пятно и начинается равномерное горение дуги. Для приготовления эталонов продажную Nb_2O_5 превращают в пентахлорид двукратным нагреванием с 4-хлористым углеродом и двукратной возгонкой в вакууме. После гидролиза и прокаливания при 900° получают Nb_2O_5, содержащую еще ~1% Ta_2O_5, <0,001% TiO_2 и <0,001% SnO_2. В-во растворяют в возможно малом кол-ве конц. соляной к-ты, добавляют р-р аммиака до щел. р-ции и рассчитанные кол-ва р-ра $SnCl_4$, выпаривают в фарфоровой чашке досуха и прокаливают при 900°. Содержание олова проверяют хим. анализом. Пробы и эталоны смешивают с угольным порошком (1 : 1), вводят 0,1% PbO и набивают в катод в кол-ве 24 *мг*. Спектры фотографируют на спектрографе «0—24» со ступенчатым ослабителем на щели, ширина щели 0,015 *мм*, сила тока 6*а*, дуговой промежуток 4 *мм*, время экспозиции 60 сек., обжиг 30 сек. с момента исчезновения катодного пятна, пластинки Perutz blau. График строится в координатах $\lg I/I_1 - \lg C$. Для области конц-ий Sn 0,01 — 3,0% средняя ошибка определения равна ~20%. Аналит. пара линий: Sn 2863, 32—Pb 2873,32 А. Сообщение XIV см. РЖХим, 1956, 32197. Т. Г.

43496. **О разделении трех элементов: олова, сурьмы и теллура с применением анионообменивающей смолы. Сасаки** (Sur la séparation de trois élements, l'étain, l'antimoine et tellure, par la résine échangeuse d'anion. Sasaki Yukiyoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 8, 615—616 (франц.)

Метод основан на поглощении $SnCl_6^{2-}$, $SbCl_6^-$ и $TeCl_6^{2-}$ сильно основной смолой дауэкс 1-x4 в Cl-форме и последовательном вымывании разб. р-рами HCl и $HClO_4$. Во избежание восстановления Sb (5+) до Sb(3+) смолу предварительно обрабатывают р-ром Br_2 в конц. HCl. Затем пропускают 1,5 *мл* р-ра 3 н. по HCl, содержащего 3 *мг* Sb (5+), 1 *мг* Te (4+) и 3 *мг* Sn (4+). В р-р вводят также Sn^{113}, Te^{129} и Sb^{124}. Сначала вымывают Sb (5+) при помощи 3 н. HCl до исчезновения активности в вытекающем р-ре. Затем 1 н.

вымывают Te. Оставшееся Sn десорбируют 1,8 н. $HClO_4$. Для отделения Sn^{113} от дочернего элемента, In^{113}, последний вымывают 1—12 н. HCl; Sn не десорбируется. Описнный метод применим для разделения продуктов ядерного деления. Содержание примесей в полученных фракциях $\leqslant 0,05\%$. Н. П.

43497. Щелочное окисление четырехвалентного ванадия солями галоидных кислородных кислот. Бертольо-Риоло, Сольди (Ossidazione alcalina del vanadio tetravalente con sali alogenici ossigenati. Bertoglio Riolo Carla, Soldi Teresa), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 9—10, 1034—1038 (англ.)

Исследована возможность оксидиметрич. определения V (4+) в щел. среде при помощи р-ров солей галоидных кислородных к-т. Р-ция между щел. р-рами $NaClO_2$ (3-кратный избыток) и KJO_4 (незначительный избыток) и р-рами $VOSO_4$ протекает немедленно и на холоду. Окисление VO^{2+} щел. р-ром $NaBrO_3$ на холоду требует большого избытка реактива, а окисление щел. р-ром $NaClO_3$ протекает до конца лишь после продолжительного кипячения в присутствии большого избытка реактива. Разработан метод определения V (4+) путем обратного иодометрич. титрования избытка $NaClO_2$ после отделения ванадата в форме Ba-соли. Р-ры $VOSO_4$ и $NaClO_2$ + NaOH перед смешением (на холоду) предварительно кипятят для удаления O_2. Определение V(4+) с применением небольшого избытка титрованного щел. р-ра KJO_4 и с обратным титрованием р-ром As_2O_3 менее точно из-за затруднений при создании точно нейтр. среды, необходимой для обратного титрования. На холоду иодаты не реагируют с VO^{2+}. Щел. титрованные р-ры $NaBrO_3$ пригодны для определения небольших кол-в V(4+). Смесь титрованного р-ра окислителя с р-ром V^{2+} кипятят в течение нескольких минут. Избыток окислителя оттитровывают иодометрически. $NaClO_3$ для определения V (4+) в щел. р-рах непригоден. Б. К.

43498. Колориметрическое определение малых количеств ванадия в материалах с высоким содержанием хрома. Морачевский Ю. В., Гордеева М. Н., Вестн. Ленингр. ун-та, 1955, № 11, 139—148

Для определения V в присутствии Cr навеску сплавляют в Fe-тигле с Na_2O_2 или в Pt-тигле с Na_2CO_3 и кристалликом KNO_3. Охлажденный плав выщелачивают водой, фильтруют и промывают остаток. Водн. вытяжку подкисляют H_2SO_4 и к р-ру, содержащему H_2SO_4, прибавляют 5 *мл* разб. H_3PO_4 (1 : 2) и разбавляют до 100 *мл*. Смесь нагревают до кипения, прибавляют 2,5 *мл* 0,5 *M* Na_2WO_4, затем 20 *мл* 40%-ного р-ра $(NH_4)_2SO_4$ и осадок после 2—3-часового нагревания отфильтровывают. Осадок растворяют в 5 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, разбавляют и кипятят до исчезновения запаха NH_3. Охлажд. р-р нейтрализуют разб. H_2SO_4 (1 : 2), добавляют небольшой ее избыток и колориметрируют. При наличии Fe испытуемую навеску растворяют обычным путем, добавлением $(NH_4)_2S_2O_8$ окисляют Fe^{2+} до Fe^{3+} и переводят Fe^{3+} в $Fe(OH)_3$; после отфильтровывания и промывания осадок сплавляют, как описано выше. Водн. вытяжку смешивают с фильтратом и в свободном от Fe р-ре определяют V, как указано выше. Б. Т.

43499. Аналитическая химия сплавов на основе титана. Коделл, Норунц, Микула (Analytical chemistry of titanium alloys. Codell Maurice, Norwitz George, Mikula James J.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 9, 1379—1383 (англ.) Обзор. Библ. 68 назв. Т. Л.

43500. Кулометрическое титрование иона одновалентного таллия электролитически генерированным ионом феррицианида. Хартли, Лингейн (Coulometric titration of thallous ion with electrogenerated ferricyanide ion. Хartley A. M., Lingane James J.), Analyt. chim. acta, 1955, 13, № 2, 183—188 (англ.; рез. франц., нем.)

Титрование Tl^+ производят в сильно щел. среде ионом $Fe(CN)_6^{3-}$, полученным электролитич. окислением $Fe(CN)_6^{4-}$ на Pt -аноде. Конечную точку обнаруживают амперометрически или потенциометрически. Силу постоянного тока поддерживают постоянной с отклонением $\pm$ 0,01%. Электролит готовят перед употреблением растворением твердого NaOH в воде (ячейка закрыта светонепроницаемой бумагой) и прибавлением твердого $K_4Fe(CN)_6$. Воздух из р-ра удаляют N_2. Оптимальные конц-ии NaOH 2 *M*, $K_4Fe(CN)_6$ 0,05 *M*. Титр стандартных р-ров TlCl устанавливают кулометрич. титрованием (Buck R. P. и др., Analyt. Chem., 1952, 24, 1195) с потенциометрич. обнаруживанием конечной точки. Результат контрольного опыта соответствует продолжительности генерации $Fe(CN)_6^{3-}$ 1,5$\pm$0,59 сек. при токе 60 *ма*, т. е. 0,09 *к*. Р-ция окисления $Fe(CN)_6^{4-}$ до $Fe(CN)_6^{3-}$ происходит с 100%-ным выходом по току (при плотности тока $\leqslant$ 8 *ма/см²*). При оптимальном содержании Tl^+ (8—20 *мг* Tl^+ в 125 *мл* р-ра) погрешность определения $\pm$0,2%. С увеличением содержания Tl^+ до 40 *мг* погрешность возрастает до $\pm$0,5%. При обнаружении конечной точки амперометрич. способом 16 *мг* Tl^+ определяют с погрешностью $\pm$0,1%. Л. Ч.

43501. Разделение и объемное определение алюминия, висмута, кальция и магния в фармацевтических препаратах. Брукс, Джонсон (The separation and volumetric determinations of aluminium, bismuth, calcium and magnesium, in pharmaceutical preparations. Brookes H. E., Johnson C. A.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1955, 7, № 11, 836—850 Discouss. 851 (англ.)

Для определения Bi в присутствии Al, Ca и Mg в фармацевтич. препаратах аликвотную часть р-ра пробы в разб. HNO_3, содержащую ~120 *мг* Bi, разбавляют до 50 *мл*, приливают 2 капли 0,1 %-ного водн. р-ра пирокатехинового фиолетового, прибавляют по каплям разб. р-р NH_4OH до глубокой синей окраски, титруют 0,1 н. р-ром комплексона III (I) до фиолетово-красной окраски, разбавляют до 200 *мл*, прибавляют 6—8 капель индикатора (окраска р-ра переходит в синюю при разбавлении) и титруют до перехода окраски в яркожелтую. 1 *мл* р-ра I эквивалентен 0,01045 *г* Bi. Для определения Al в присутствии Bi к р-ру пробы (15—20 *мг* Al) приливают 25 *мл* 0,1 н. I + 80 *мл* воды, р-р нейтрализуют NaOH по конго красному, приливают 5 *мл* 2 *M* $CH_2ClCOOH$, 10 *мл* 1 *M* CH_3COONa и 1,5 *мл* 0,1%-ного р-ра ализарина S; титруют 0,1 н. р-ром Th $(Na_3)_4$ до синевато-красной окраски. 1 *мл* I эквивалентен 0,001349 *г* Al. В аналогичной порции р-ра определяют Bi с пирокатехиновым фиолетовым и вычисляют кол-во Al. Для определения Ca и Mg в присутствии Bi и Al осаждают Bi кипячением разб. р-ра, содержащего HCl, отделяют осадок, определяют общее содержание Ca и Mg, титруя аликвотную часть фильтрата р-ром I по солохром черному; в аналогичной порции находят содержание Ca титрованием с мурексидом. Для определения Mg (или Ca) в присутствии Al к слабокислому р-ру пробы прибавляют 1 *г* NH_4Cl, 30%-ный р-р триэтаноламина до растворения образующегося осадка, приливают 200 *мл* воды, 5 *мл* аммиачного буферного р-ра, добавляют 0,5%-ный спирт. р-р солохром черного до глубокой красной окраски и немедленно титруют 0,1 н. I до синей окраски. 1 *мл* I эквивалентен 0,001216 *г* Mg или 0,002004 *г* Ca. При совместном присутствии Ca, Mg и Al определяют общее содержание Ca и Mg с солохром черным в присутствии триэтаноламина (аналогично пре-

дыдущему); для определения Ca к р-ру пробы приливают р-р триэтаноламина и 5 *мл* 1 н. NaOH, отделяют желатинообразный осадок фильтрат и промывные воды разбавляют до 200 *мл*, прибавляют 0,2 *г* мурексида и титруют 0,1 н. I. Описанные методы применены к большой группе препаратов, содержащих Ca, Mg, Al и Bi. А. З.

43502. Способ определения остаточной ртути в амальгаме. Крофорд, Ларсон (Residual mercury determination process. Crawford W. H., Larson Jeanne H.), J. Dental Res., 1955, **34**, № 3, 313—317 (англ.)

Прибор для определения остаточной Hg в зубной амальгаме состоит из горизонтально вставленной в муфельную печь трубки пирекс длиной 1,2 *м*, наружным диам. 4,4 *см*. Один конец трубки соединен последовательно с двумя конич. колбами; вторая, заполненная водой колба присоединена к источнику вакуума. Другой конец трубки соединен с баллоном с N_2. Измельченные образцы амальгамы помещают в 4 взвешенных тигля, последние устанавливают на металлич. полоску из нержавеющей стали длиной 30,5 *см*, шириной 2,54 *см*, вставляют в трубку, закрывают пробкой и включают источник вакуума. Затем через другой конец трубки впускают N_2; удаление и заполнение N_2 повторяют 3 раза. Подачу N_2 уменьшают до прохождения лишь нескольких пузырьков газа через заполненную водой конич. колбу и включают печь. По достижении 538° печь смещают так, чтобы образцы находились в зоне постоянной т-ры и в таком положении оставляют в течение 1 часа, после чего ее выключают и передвигают к другому концу трубки. Образцы охлаждают в трубке в атмосфере N_2 до 18—20°, затем их вынимают и взвешивают. Содержание Hg определяют по ф-ле x (в %) $= W_L 100/W_0$, где W_L — потеря образца амальгамы в весе, W_0 — его исходный вес. Воспроизводимость результатов 0,039%, среднее отклонение ± 0,016%. Б. Т.

43503. Полярографическое определение кадмия в чушковом свинце. Коваленко П. Н., Долженко Т. С., Уч. зап. Ростовск. н/Д ун-та, 1955, 25, 57—64

К навеске свинца 100 *г* (содержание Cd ~10 *мг*) прибавляют 640 *мл* воды и 160 *мл* конц. HNO_3 и нагревают до растворения; р-р охлаждают, приливают 31 *мл* конц. H_2SO_4, перемешивают и осадок после отстаивания отфильтровывают. Для определения Pb, оставшегося в р-ре (навеска 10 *г*), фильтрат упаривают до 150 *мл* и определяют Pb электролизом с сетчатыми электродами; оптимальные условия: конц-ия HNO_3 15%, H_2SO_4 5%, сила тока 2,0 *а*, напряжение 2,2—4,0 *в*; т-ра 90°, время выделения 15—20 мин., число оборотов мешалки 200—300 в 1 мин. В полученный после электролиза р-р прибавляют р-р цитрата Na (0,060 *M*) до pH 4 (по метиловому оранжевому) и определяют содержание Cd полярографически, пользуясь методом калибровочной кривой или добавок (последний дает бóльшую точность). А. З.

43504. Родизонат в качестве реактива на барий, стронций и кальций. Льясер (Rhodizonate as reagent for barium, strontium, and calcium. Llacer Alberto J.), Mikrochim. acta, 1955, № 5-6, 921—926 (англ.; рез. нем., франц.)

На фильтр «ватман № 1» наносят 1 каплю 0,5%-ного р-ра родизоната Na (I), подсушивают и капиллярной пипеткой наносят 10 *µл* нейтр. или слабокислого испытуемого р-ра. Ba или Sr дают коричневое или красно-коричневое пятно. В центральной части пятна помещают такое кол-во р-ра хлоргидрата диметиламина в C_2H_5OH (насыщ. р-р амина смешивают с 95%-ным C_2H_5OH в отношении 1 : 1), чтобы он распространился на бумаге за пределами пятна. Окраска пятна переходит в яркокрасную в присутствии Ba или в фиолетово-синюю в присутствии Sr. При одновременном присутствии Ba и Sr яркокрасное пятно Ba окружено фиолетово-синим кольцом Sr. Для открытия Ca ~ 10 *мл* р-ра помещают на предметное стекло, высушивают, прибавляют 10 *мл* 0,5%-ного р-ра I (1,5 *г* I обрабатывают 0,3 *мл* 0,1%-ного р-ра бензойной к-ты в смеси $H_2O — C_2H_5OH$, 1 : 1 и центрифугируют) и наблюдают под микроскопом. В присутствии Ca образуется желто-оранжевый осадок. Р-ции идут при pH > 3; мешают щелочи, NH_4OH, тяжелые металлы и анионы, дающие осадки со щел.-зем. металлами. Приведена схема разделения и идентификации Ba, Sr, Ca и Mg. Ф. Л.

43505. К вопросу о микрохимическом определении кальция в природной воде. Горбенко Ф. П., Гидрохим. материалы, 1955, **23**, 168—182

Для определения Ca в природных водах 1 *мл* воды, содержащей 0,07—0,4 *мг* Ca, помещают в центрифужную пробирку, подкисляют 1 каплей конц. HCl, добавляют 2 капли водн. р-ра метилового красного и вносят прямо в жидкость (а не по стенкам пробирки) 1 *мл* насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$. Снова взбалтывают, через 1—2 мин. р-р нейтрализуют на белом фоне 1%-ным NH_4OH до перехода окраски в желтую. Через 2—18 час. центрифугируют 3 мин. (1200—1500 об/мин), р-р отсасывают и по стенкам пробирки вносят 3 *мл* насыщ. р-ра CaC_2O_4. Снова центрифугируют, повторяя обработку 4 раза. Промытый осадок растворяют в 1 *мл* 8%-ной H_2SO_4, нагревают 1 мин. на кипящей водяной бане и титруют 0,01 н. $KMnO_4$ до перехода окраски в розовую. Полученную окраску сравнивают с окраской эталонов индикаторных поправок. Параллельно ведут контрольный опыт. Обе поправки вычитают из кол-ва $KMnO_4$ (в *мл*), израсходованного на титрование. В присутствии > 250 *мг/л* Fe перед подкислением пробы добавляют 1 каплю 3%-ной H_2O_2. При > 1,5 *г/л* Mg производят переосаждение: центрифугируют через 2 часа после первого осаждения и осадок растворяют в 2 каплях конц. HCl. Добавляют 1 *мл* воды и снова осаждают. При параллельных определениях один анализ продолжается 18—20 мин. Описанным методом определяют 0,07—0,4 *мг* Ca в пробе при содержании Mg < < 1,5 *мг/л* без переосаждения с положительной погрешностью 1—2%. Переосаждение позволяет определить Ca в присутствии 9 *мг/л* Mg с отрицательной погрешностью 1—2%. Для приготовления шкалы индикаторных поправок 40 *г* основного фуксина растворяют в 1 *л* воды, к 2,7 *мл* полученного р-ра добавляют 30—50 *мл* воды, 2 *мл* 1 н. $CuSO_4$, разбавляют до 100 *мм*. Приготовленная жидкость по окраске соответствует 0,0002 н. $KMnO_4$ или 1 *мл* ее по окраске соответствует таковому р-ру, 1 *мл* которого содержит 0,02 *мл* 0,01 н. $KMnO_4$. Из этого р-ра в центрифужных пробирках емк. 3 *мл* готовят шкалу поправок: 0,06; 0,05; 0,04; 0,03; 0,02 *мл*, 0,01 н. $KMnO_4$. Н. Г.

43506. Одновременное определение Ca и Mg методом пламенной спектрофотометрии. Йокосука, Танака, Морикава (炎光分光光電光度計による Ca, Tg の同時定量法. 横須賀繁, 田中正雄, 森川文樹), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyts, 1955, 4, № 7, 437—440 (япон.; рез. англ.)

Разработан метод одновременного определения Ca и Mg при помощи пламенного спектрофотометра Бекмана модель DU. Максимально определяемые кол-ва CaO и MgO составляют соответственно 500 и 1000 *γ/мл*, если Ca определяют по линии 554 *mµ* при ширине щели 0,15 *мм*, а Mg — по линии 371 *mµ* при ширине щели 0,5 *мм*. Давление O_2 составляет 1,05 *кг/см²*, а H_2 — 0,21 *кг/см²*. На эмиссию Ca не влияет присутствие Mg, но присутствие Ca влияет на эмиссию Mg. Ввиду того, что влияние Ca пропорционально его конц-ии, Ca

предварительно определяют при 554 *мμ* и соответствующую эмиссию Ca при 371 *мμ* вычитают из значения эмиссии Mg при 371 *мμ*. На эмисссии Ca и Mg сильно влияет присутствие других элементов, которые должны быть удалены. Ввиду того, что засорение капилляра горелки солями может исказить эмиссию, Ca и Mg осаждают в форме $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ и осадки растворяют в HCl. Пламеннофатометрич. метод дает весьма точные результаты и пригоден для быстрого определения Ca и Mg в горных породах и кирпичах. Б. Ш.

43507. Исследования в области анализа металлического никеля. III. Определение магния. Йокосука (金屬ニシケル分析法の研究. 第 3 報・マグネシウム定量法. 横須賀繁), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 3, 141—144 (япон.; рез англ).

Для определения небольших кол-в Mg в металлич. Ni предложен колориметрич. метод с применением титанового желтого. Произведены исследования с целью увеличения чувствительности метода путем выбора защитных коллоидов, а также по изучению устойчивости окраски и влияния других металлов. Разработан способ быстрого отделения больших кол-в Ni на Hg-катоде. Описанный метод удовлетворяет требованиям технич. анализа. Чувствительность метода соответствует 0,0002% Mg; продолжительность определения 10 час. Сообщение II см. РЖХим. 1956, 25954. Л. Х.

43508. Спектрографическое определение следов серебра, увлекаемых гидратом окиси двухвалентного железа. Трише, Рок (Dosage spectrographique de traces d'argent entraînées par l'hydroxyde ferreux. Triché Henri, Rocques Gilbert), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1507—1509 (франц.)

Образующийся в аммиачном р-ре $Fe(OH)_2$ полностью увлекает присутствующее в р-ре Ag. Для определения увлеченного Ag применяют спектральный метод; источник возбуждения — прерывная дуга переменного тока (130 *в*, 5—6*а*), электроды графитовые, спектрограф Хильгера с кварцевой и стеклянной оптикой. Для съемки применяют пленку панхром Гевапан 30°, экспозиция ~30 ,сек. К 100 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 100 *мг* соли Мора, 3 капли конц. NH_4OH (pH р-ра 8—8,5). Осадок должен иметь окраску от зеленой до черной; при коричневой окраске осадка увлечение Ag неполное. Определение ведут, пользуясь парой линий Ag 3382,89 — Fe 3392,65A или 3399,33A. Построенные калибровочные кривые представляют собой параллельные прямые. Установлено, что Au, Hg, Bi и Sb полностью увлекаются осадком $Fe(OH)_2$ вместе с Ag; в присутствии значительного кол-ва Sb для измерений нельзя пользоваться линией Ag 3382,89A вследствие соседства линии Sb 3383, 15A. В присутствии Ni, образующего комплексное соединение с NH_4OH, нельзя пользоваться линией Fe 3392,65A вследствие соседства линии 3393, 00A. В присутствии Cu, Ni, Co, Zn и Cd при построении калибровочных кривых следует пользоваться р-рами, содержащими указанные ионы. При анализе латуни навеску 500 *мг* обрабатывают конц. HNO_3; р-р выпаривают досуха; прибавляют 200 *мл* воды и добавляют 2 *г* соли Мора. Описанным методом определяют $\geqslant 10^{-8}$ н. Ag с погрешностью 3—5%. Т. Л.

43509. Экспресс-метод лабораторного и полевого определения меди в почвах и породах. Олмонд (Rapid field and laboratory method for the determination of copper in soil and rocks. Almond Hy), Geol Survey Bull., 1955, № 1036 A, 1—8 (англ.)

Метод включает сплавление образца породы или почвы с бисульфатом калия, извлечение Cu из плава HCl, восстановление Cu (2+) до Cu (1+) гидроксиламином и колориметрич. определение Cu с помощью 2,2'- бихинолина в экстракте изоамилового спирта в лаборатории колориметром или спектрофотометром, в поле — визуально по эталонам. В качестве колориметрич. реагента выбран 2,2'- бихинолин, так как он дает с Cu стабильные комплексы. Это позволяет пользоваться одними и теми же эталонами в течение месяца. Результаты применения обоих вариантов (лабораторного и полевого) бихинолинового метода на 95% совпадают с результатами проверенного лабораторного карбаматного метода. Чувствительность предлагаемого метода 0,0001% Cu. Метод пригоден для сбора основных геохим. данных. Он прост и позволяет сделать в поле 60—80 определений в 1 чел.-день. И. Л.

43510. Зависимость интенсивности спектральных линий меди от силы тока и от концентрации меди в минеральных порошках при анодном возбуждении спектра. Ортел, Мак-Кензи (Relationship of intensity with concentration and current for copper in anode excitation of mineral powders. Oertel A. C., McKenzie R. M.), Austral. J. Appl. Sci., 1954, **5**, № 4, 330—338 (англ.)

Исследование выполнено в связи с методом добавок. Образцы золы с известным содержанием Cu в пределах 0,005—0,1% сжигали в угольном электроде при силе тока 3—15 *а*. Другую партию подобных образцов, но с переменным содержанием калия в основе, сжигали при 15 *а*. Время экспозиции определяли полным выгоранием в-ва. Фон учитывали. Применяли спектрограф Хильгера, модель 492. Найдено, что $\lg I_0/I = aC^{0,4}E^{0,4}$ и $I_0 = aC^{0,85}E$, где I_0 — интенсивность непоглощенной линии Cu 3274 A, I — измеренная интенсивность, C — конц-ия Cu, E — сила тока. Работа проведена на основании ранее опубликованного теоретич. исследования (Cowan R. D., Dieke G. H., Revs Mod. Phys., 1948, **20**, 418). Г. К.

43511. Исследование химических методов, основанных на каталитических и индуцированных реакциях. VI. Микроопределение меди, кобальта и железа с помощью отражательной спектрофотометрии. Сакураба (接觸および誘發反應を應用した化學分析法. 第6報. 反射率測定法による銅, コバルトおよび鉄の微量定量. 櫻場周吉), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 6, 372—376 (япон.; рез. англ.)

К р-ру, содержащему ничтожные кол-ва Cu^{2+}, Co^{2+} или Fe^{2+}, прибавляют определенное кол-во Zn^{2+} (20 или 30 *мг*), приливают р-р $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$; определяемые элементы соосаждаются с $Zn[Hg(SCN)_4$ и придают характеристич. окраску осадку; отражательную способность осадка измеряют спектрофотометрически для микроопределения Cu^{2+}, Co^{2+} или Fe^{3+}. Среднее отклонение результатов шести определений Cu^{2+} составляет 1,4%; Co^{2+} 2,7%; Fe^{3+} 4.0%. Можно количественно определять Cu^{2+} и Co^{2+} при совместном присутствии (~ 10 γ каждого) измерением отражательной способности осадков при 500 и 605 *мμ* или при 550 и 605 *мμ*; погрешность $\leqslant 10\%$. А. З.

43512. Применение ионообменных смол для определения калия. Аштон, Вильямс (The use of ion-exchange resins in the determination of potassium. Ashton W. M., Williams J. H.), J. Sci. Food and Agric., 1955, **6**, № 6, 311—316 (англ.)

Предложен метод определения K^+, заключающийся в удалении мешающих определению ионов SO_4^{2-} и PO_4^{3-} адсорбцией на амберлите IR - 4B в Cl-форме, последующем вымывании K^+ и определении его в вытекающем р-ре, перхлоратным методом. Опыты определения K^+ в сернокислом калии, стассфуртской калийной соли и удобрениях с различными примесями с параллельными опытами по отделению SO_4^{2-} в форме $BaSO_4$ и определению K^+ кобальтинитритным методом дали сходящиеся результаты и подтвердили, что K^+ вымывается из смолы водой полностью. П. П.

43513. Действие хлорита натрия на N_2O, NO и соответствующие соли. Определение $Na_2N_2O_3$ при помощи $NaClO_2$. Б е р т о л ь о - Р и о л о (Azione del clorito sodico su N_2O, NO e i corrispondenti sali: dosaggio di $Na_2N_2O_3$ con $NaClO_2$. B e r t o g l i o R i o l o C a r l a), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 12, 1678—1704 (итал.)

Исследовано окислительное действие $NaClO_2$ (I) на N_2O, NO, гипонитрит и гипонитрат Na. N_2O не окисляется I ни на холоду, ни при нагревании. NO окисляется количественно до NO_2 по ур-нию: $2\ NO + NaClO_2 = 2NO_2 + NaCl$. $Na_2N_2O_2$ окисляется I до нитрата лишь частично (максимум на 70%). $Na_2N_2O_3$ окисляется I количественно по ур-нию: $2Na_2N_2O_3 + 3NaClO_2 = 4NaNO_3 + 3NaCl$. Предложено определение гипонитрата, основанное на окислении его I до нитрата, определяемого методом Кьельдаля — Деварда. Б. А.

43514. Аппарат для определения азота в титане методом перегонки с паром по Кьельдалю. С о м и я, М о м о к и, К а в а с и м а (金屬チタニウム中の窒素定量用ケールダール水蒸氣蒸溜裝置. 宗宮尙行, 桃木弘三, 河島磯志), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 7, 440—442 (япон.; рез. англ.)

Для определения N при оценке качества металлич. Ti усовершенствован аппарат для перегонки с паром по Кьельдалю и разработан промышленный простой аналитич. метод быстрой перегонки (10 мин.). Воспроизводимость результатов соответствует $\pm$ 0,0002% при содержании N в Ti-губке 0,03% и $\pm$ 0,0004% при содержании N 0003%. Б. Ш.

43515. Азотометрическое определение нитрита серебра и нитрита стронция в смесях с гипонитритами. О з а, О з а, О з а (Nitrometric estimation of silver nitrite and strontium nitrite in admixture with the hyponitrites. O z a T. M., O z a V. T., O z a G. T.), J. Indian Chem., Soc., 1955, **32**, № 7, 482 (англ.)

Для определения $AgNO_2$ в смеси с $Ag_2N_2O_2$ навеску растворяют в малом кол-ве аммиачной воды, р-р вносят в азотометр, обмывают крышку 1 *мл* воды, прибавляют 1 *мл* р-ра $CS(NH_2)_2$ (р-р чернеет) и приливают 2 *мл* 75%-ного р-ра CH_3COOH (начинается выделение газа); когда объем р-ра в азотометре достигает 8—10 *мл*, газ собирают в эвдиометре над Hg и измеряют его объем. Метод определения для $Sr(NO_2)_2 \cdot H_2O$ в смеси с $SrN_2O_2 \cdot 5H_2O$ аналогичен описанному ранее для Ca-соли (Oza, Oza, Dipali, J. Indian Chem. Soc., 1951, **28**, 15). Гипонитриты не мешают определению нитритов; рекомендуется разложить их кипячением р-ра и охладить последний перед внесением его в нитрометр (нитриты при кипячении не разрушаются). А. З.

43516. Замечания о точности модифицированного метода определения нитрата-нитрита. М а р в и н (Notes on the precision of a modified routine nitrate nitrite analysis. M a r v i n K e n n e t h T.), J. Marine Res., 1955, **14**, № 1, 79—87 (англ.)

Для определения NO_3^- - NO_2^- (0—15 γ-*атом/л*) в морской воде в пробирку пирекс емк. 10 *мл* помещают 1 *мл* испытуемого р-ра и прибавляют 2 *мл* воды. Наклоняют пробирку под углом 45° и приливают по стенке 3 *мл* р-ра стрихнидина в H_2SO_4 (0,3 *мМ/л*). Перемешивают, переливая р-р в другую пробирку пирекс емк. 15 *мл* и обратно; оставляют в темноте на 4 часа. Фотометрируют на электрофотометре Фишера с фильтром 525 *мμ* В в микрокюветах емк. 3 *мл*. Установлено большое влияние на точность метода конц-ии NO_3^- и изменения скорости выделения тепла при смешении пробы и реактива. Соблюдение указанных условий существенно снижает погрешности. Ф. Л.

43517. Восстановление нитрата гидроокисью 2-валентного железа в условиях различной щелочности. Б р е м н е р, Ш о у (Reduction of nitrate by ferrous hydroxide under various conditions of alkalinity, B r e m n e r J. M., S h a w K.), Analyst, 1955, **80**, № 953, 626—627 (англ.)

Обычный метод определения NO_3^-, заключающийся в восстановлении его до NH_3 смесью порошкообразного Fe и H_2SO_4 и дистилляции со щелочью, изменен за счет выполнения восстановления при 18—20°, а определения NH_3 с MgO при 18—25° на микродиффузионной установке Конвея. Выход NH_3 составлял $\leqslant$93% вследствие неполноты диффузии NH_3 за счет образования неподвижного геля $Fe(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$. При диффузии с NaOH выход NH_3 составил 70%. Расхождение результатов объясняется тем, что восстановление NO_3^- в щел. среде происходит частично за счет $Fe(OH)_2$ и является более полным в присутствии $Mg(OH)_2$. При кипячении 300 *мл* р-ра, содержащего 1 *мг* нитратного N и 2,5 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, с 5 *г* MgO в течение 30 мин. выход NH_3 составил 90—95%. При замене 5 *г* MgO 8 граммами NaOH выход снизился до 5%, но становился колич. в присутствии 80 *г* NaOH. Результаты определения NH_3 методом отгонки могут быть неверными, если присутствуют заметные кол-ва $FeSO_4$. Проверен метод Ольсена для определения NH_3 в почвах, основанный на экстракции NH_3 1 н. KCl, содержащим HCl в кол-ве, обеспечивающем pH суспензии 1,0—1,5, и кипячении с MgO. Установлено, что влияние NO_3^- не сказывается ввиду малого содержания Fe^{2+} в почвах. При кипячении 300 *мл* р-ра, содержащего 1 *мг* нитратного N, с MgO в течение 30 мин. восстановления NO_3^- не происходит, если конц-ия $Fe^{2+} < 70$ *мг/л*. Восстановление происходит количественно, если конц-ия Fe^{2+} составляет 7 *г/л*. Л. Х.

43518. Поглощение CO растворами солей одновалентной меди. К л и м а, М а л ч а н к о в а (Absorpce CO v roztocích solí CuI. K l i m a J., M a l č á n k o v á A.), Paliva, 1955, **35**, № 12, 346—348 (чеш.; рез. русс., нем.)

При технич. анализе газов с высоким содержанием CO часто наблюдается неполное поглощение CO р-рами CuCl. Произведены исследования с 4 р-рами: 1) р-р 1 *г* CuCl в 15 *мл* 20%-ной HCl; 2) тот же р-р с добавкой 2,5 *г* NH_4Cl; 3) 1 *г* CuCl в р-ре 2,12 *г* NH_4Cl; 4) р-р 1 *г* CuCl и 3,75 *г* NH_4Cl в 5 *мл* воды и 1,7 *мл* 25%-ного NH_4OH. Применен газ, состоящий из 0,4% O_2, 31,2% CO, 65,3% H_2 и 3,1% N_2. Установлено что наиболее полное поглощение CO обеспечивает первый р-р. Н. Т.

43519. Исследование цианистых соединений. III. Объемное определение цианата. Т а к э и (シアン系化合物の分析化學的研究. 第3報, シアン酸の容量分析法. 武井信典), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 8, 479—481 (япон.; рез. англ.)

Способ основан на обработке р-ров цианатов солью Cu(2+) и пиридином для осаждения комплексного соединения $Cu(C_5H_5N)_2(CNO)_2$. Осадок экстрагируют $CHCl_3$, определяют объемным путем Cu^{2+} и находят содержание CNO^- в экстракте. NH_4^+ и Cl^- не мешают, CN^- мешает. Б. З.

43520. Цветная реакция на карбонаты. Т о ф ф о л и, Г а у д и а н о (Una reazione cromatica dei carbonati. T o f f o l i F., G a u d i a n o A.), Rend. Ist. super. sanità, 1955, **18**, № 4-8, 588—596 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

При взаимодействии карбонатов с NH_2OH образуется карбгидроксамовая к-та, дающая с $FeCl_3$ красно-коричневую окраску. К 2 *мл* анализируемого р-ра, содержащего 20—100 *мг* $NaHCO_3$, прибавляют 2,5 *мл* буферного р-ра pH 8,5 (5 *мл* 1 н. NaOH смешивают с 95 *мл*

1 *M* гликокола и разбавляют в отношении 1 : 10) и 4 *мл* р-ра NH_2OH (смесь 1 *M* $NH_2OH \cdot HCl$ — 1 *M* NaOH, 1 : 1). Через 5 мин. добавляют 1 *мл* реактива (к 1 *мл* 20%-ного р-ра $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 0,1 н. HCl прибавляют 5 *г* глицерина и 0,1 н. NaOH до растворения выпавшего осадка и разбавляют до 40 *мл*) и через 30 мин. фотоколориметрируют при 450 *мμ* в 1-*см* кювете, употребляя в качестве р-ра сравнения воду. Миним. определяемая конц-ия CO_2 0,4 *мг/мл*. Воспроизводимость результатов 2—3%. Анионы, осаждающие или связывающие в комплекс Fe^{3+}, сильные восстановители и соединения, реагирующие с NH_2OH с образованием гидроксамовых к-т, мешают. Б. А.

43521. **Спектрографическое определение малых количеств бора в стали. Ранг, Брукс, Брайан** (Spectrographic determination of trace quantities of boron in steel. Runge E. F., Brooks L. S., Bryan F. R.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1543—1546 (англ.)

Бор (0,0001—0,0006%) определяют по линии 2497,73А. Спектр получают посредством большого автоколлимационного спектрографа фирмы Bausch and Lomb, призма которого скрещивалась с эшелле. Спектрограф с эшелле в области 2500 А давал линейную дисперсию 0,31 А/*мм*. Источник света кварцевой линзой изображался на щели эшелле. Ширина щели спектрографа 0,4 *мм*, ширина щели эшелле 0,05 *мм*. Спектр возбуждают дугой постоянного тока напряжением 250 *в* от ртутных выпрямителей. Ток короткого замыкания 10 *а*. Высказано предположение о возможности применения обрывной дуги и низковольтной искры. Пластинки Истмен спектральные № 1, градуировочные графики строились по линиям железа. (Об изготовлении эталонов см. РЖХим, 1956, 36176). Образцы вытачивают в виде цилиндриков диам. 5,5 *мм*, длиной 6 *мм*. Они вкладываются в нижний электрод (анод) безборного графита, вытачиваемого в виде чашечки с шейкой. Верхний электрод из такого же графита диам. 8 *мм* затачивают на усеченный конус до диам. 4 *мм*. Межэлектродный промежуток 2±0,1 *мм* устанавливают по проекции. Бор дает линию в течение первых 10 сек., поэтому экспозиция в 20 сек. без предварительного обжига накапливалась 4 суммирующимися частями по 5 сек. Конц-ия бора 0,0001% воспроизводилась со средней погрешностью 30%, при 0,0006% бора погрешность равна 10%. Н. С.

43522. **Борная кислота в рапе. (I). Определение борной кислоты в форме боросахарата бария. Новый осадитель. Исибаси, Эми, Катаока, Китадани** (Boric acid in bittern. (I). Determination of boricacid by barium borosaccharate, a new precipitant. Ishibashi Masayoshi, Emi Koichi, Kataoka Hiroyoshi, Kitadani Seizo), Rec. Oceanogr. Works Japan, 1955, **2**, № 2, 127—132 (англ.)

Метод извлечения и определения 0,1—0,005 *M* H_3BO_3 (I) основан на осаждении в форме боросахарата бария. К р-ру I добавляют р-р осадителя (5 *г* дикалийсахарата, 40 *г* NH_4Cl, 15 *г* $BaCl_2$, небольшое кол-во конц. NH_4OH на 1 *л* р-ра; pH 8,6—8,8) до молярного соотношения сахарная к-та: I = 2 : 1. Через ~18 час. осадок отфильтровывают, промывают 2 небольшими порциями воды и 3—4 порциями 25%-ного C_2H_5OH до отрицательной р-ции на Cl^- и сушат 4 часа при 105°. Фактор пересчета на B составляет 0,0201. Чувствительность р-ции соответствует 50 γ/*мл* I. Описанный метод применим для извлечения I из вод океана. М. Ж.

43523. **Отделение и определение миллимикрограммовых количеств кобальта. Тирс, Вильямс, Йо** (Separation and determination of milimicrogram amounts of cobalt. Thiers Ralph E., Williams John F., Yoe John H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1725—1731 (англ.)

Для выделения и определения миллимикрограммовых кол-в Co в биологич. материалах образец крови, содержащий ≥ 2 *м* γ Co, подсушивают и сжигают при 450°. Золу обрабатывают 5 *мл* 4 *M* HCl, р-р упаривают до ~1 *мл*, прибавляют 2 *мл* 9 *M* HCl, охлаждают, фильтруют через пористый стеклянный фильтр, осадок промывают несколькими порциями 9 *M* HCl (всего 7 *мл*). Основную массу Fe экстрагируют несколькими порциями изопропилового эфира по 10 *мл*. При анализе плазмы достаточно одной экстракции, при анализе крови — двух. Водн. фазу кипятят до осветления р-ра. Последний охлаждают и пропускают через колонку анионита дауэкс 1-X 8 (диам. 8 *мм*, высота 11,5 *см*) со скоростью 0,75—1 *мл/мин*. Промывают колонку 20 *мл* 9 *M* HCl для освобождения ее от неадсорбируемых компонентов золы, т. е. щел. и щел.-зем. металлов, Ni, Mn и других ионов. Co вымывают 30 *мл* 4 *M* HCl (Cu, Fe и Zn остаются на колонке). В вытекающем р-ре спектральным методом (в качестве внутреннего стандарта употребляют Ni) определяют Co. Среднеквадратичная погрешность определения ~10 %. Т. Б.

43524. **Использование осциллографической полярографии в количественном анализе. III. Определение никеля и обнаружение меди и железа в солях кобальта. Долежал Я., Гофман П., П.**, Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 6, 1353—1359 (рез. нем.)
См. РЖХим, 1956, 1075.

43525. **Спектрофотометрическое определение железа в ультрафиолетовой области при помощи винной кислоты. Йокосука, Танака, Морикава** (酒石酸による鉄の紫外部吸收光度分析. 横須賀繁, 田中正雄, 森川文樹), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 7, 434—435 (япон.; рез. англ.)

С целью нахождения оптимальных условий получения комплексной соли, используемой для определения Fe, изучен спектр поглощения в УФ-области комплекса Fe(3+) с винной к-той. Спектр поглощения стабилен как в кислых, так и щел. р-рах. Изменения pH в пределах 2,5—4,8 не влияют на экстинкцию в интервале 350—400 *мμ*, так же как и изменения pH в пределах 8,0—10,9 не влияют на экстракцию между 250—400 *мμ*. Присутствие других элементов мало влияет на экстинкцию, она удовлетворяет закону Бера и остается неизменной в течение нескольких суток. Спектрофотометрич. методом определяют 0—40 γ/*мл* Fe. Результаты определения Fe (1—40%) в горных породах хорошо согласуются с данными объемного метода. Молярное соотношение Fe: винная к-та в комплексной соли, установленное методом непрерывных изменений, соответствует 1 : 3. Б. Ш.

43526. **Определение металлического железа в шлаках и рудах. Абреш, Давирс** (Die Bestimmung von metallischem Eisen in Schlacken und Erzen. Abresch Karl, Dawirs Richard), Arch. Eisenhüttenesen, 1954, **25**, № 9/10, 409—412 (нем.)

Прибор для определения Fe в шлаках и рудах методом взмучивания образца в жидкости и отделения Fe электромагнитом (ЭМ) состоит из ЭМ, сосуда для взмучивания (СВ), на нижний конец которого надета резиновая трубка длиной 40 *мм*, запираемая зажимом (3), стеклянного цилиндра высотой 250 *мм*, диам. 25 *мм*, заполненного на $^1/_4$—$^1/_3$ высоты Hg для уравнивания давления, предохранительного стеклянного цилиндра и водоструйного насоса. До определения Fe включают водоструйный насос, в СВ наливают спирт или другую нереагирующую с образцом жидкость в таком кол-ве, чтобы уровень ее был немного выше верхнего края ЭМ, открывают З и регулируют скорость проходящего через жидкость воздушного потока путем изменения глубины погружения стеклянной трубки, пропущенной

через центральное отверстие пробки цилиндра с Hg так, чтобы жидкость сильно, но не бурно перемешивалась. Далее, при закрытом З открывают пробку и помещают в СВ испытуемую пробу, после чего закрывают СВ, открывают З и включают ЭМ. Ферромагнитная часть пробы пристает к стеклянным стенкам сосуда и, в зависимости от величины навески, образуется мостик намагниченных частиц, вынимают пробку и спускают жидкость с ненамагниченными частицами в стакан. СВ вновь заполняют свежей жидкостью, закрывают, переключают постоянный ток на переменный и регулируют сопротивление быстрым поворотом реостата до миним. силы тока; затем вновь включают постоянный ток. При полном выделении Fe взмученных частиц в жидкости не обнаруживается; в противном случае разделение повторяют. После последней промывки отключают ЭМ, спускают в чистый стакан намагниченные частицы с жидкостью, споласкивают сосуд, фильтруют содержимое стакана и определяют кол-во Fe с удовлетворительной точностью. Б. Т.

43527. **Высокочастотное титрование с образованием внутрикомплексных соединений с этилендиаминтетрауксусной кислотой. III. Определение иона уранила. Хара, Уэст** (High frequency titrationsi nvolving chelation with ethylenediaminetetraacetic acid III. Determination of uranyl ion. Hara Reinosuke, West Philip W.), Analyt. chim. acta, 1955, 12, № 3, 285—291 (англ.; рез. франц., нем.)

Определение UO_2^{2+} методом осциллометрич. титрования производят с тринатриевой солью этилендиаминтетрауксусной к-ты (I), дающей, в отличие от других солей этилендиаминтетрауксусной к-ты, отчетливую конечную точку. При pH титруемого р-ра 3,5—4,0 устойчивость комплекса UO_2-I наивысшая. Титр р-ров I устанавливают по р-ру х. ч. $UO_2(NO_3)_2$ (II). Кривые титрований р-ров II (1/502; 1/1000; 1/3000 *M*) р-рами I (1/52,5; 1/105 1/315 *M*) дают резкий перелом в конечных точках. Погрешность 0,40—92%. Изучено влияние различных ионов и установлено, что отчетливость конечной точки снижают CH_3COO^-, $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-}. При наличии в р-ре K_2SO_4, KJ, $AgNO_3$, $Ba(NO_3)_2$ погрешность 0,01—1,94%; тяжелые металлы мешают. Исследована р-ция образования комплекса UO_2-I. По кривым титрования 1/3032 *M* р-ра 1/91 *M* NaOH (в присутствии II) установлено, что I дает точку изгиба при 2 *мэкв* NaOH. С увеличением отношения UO_2^{2+}: комплексообразователь точка изгиба перемещается. При соотношении 2 : 1 конц-ия освобожденных H^+ достигает максимума, который соответствует 4 *мэкв* NaOH, а кривая титрования резко падает. В пределах соотношения 2 : 1 кол-во NaOH, необходимое для нейтр-ции освобожденных H^+, пропорционально конц-ии UO_2^{2+}, присутствующего в р-ре, на чем основано косвенное определение UO_2^{2+}. Сообщеное II см. РЖХим, 1955, 46090. Л. Ч.

43528. **Колориметрические микроопределение шестивалентного урана при помощи морина. Алмаши, Надь, Штрауб** (Az urán (VI) kolorimetriás mikromeghatározása morinnal. Almássy Gyula, Nagy Zoltán, Straub János), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1954, 5, № 3, 257—264 (венг.); Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 7, № 3—4, 317—324 (англ.; рез. русс., нем.)

К пробе исследуемого нейтр. р-ра ($\leqslant 18$ *мл*), содержащей 50—400 γ U, добавляют 0,5 *мл* 1 н. HCl, 2 *мл* 25%-ного р-ра NH_4Cl, 2 *мл* 1,5%-ного р-ра комплексона III, 0,6 *мл* 0,33%-ного спирт. р-ра морина и через 5 мин. 1 *мл* конц. NH_4OH; разбавляют до 25 *мл*, через 10 мин. фотометрируют (фотометр Пульфриха, фильтр S 47, кюветы 1 или 2 *см*), употребляя для сравнения смесь реактивов. Окраска стабильна 0,5 часа. Параллельно с каждой серией определений снимают калибровочную кривую (р-ры с известным содержанием U), так как экстинкция несколько меняется с т-рой (в интервале 15—25° максим. отклонение от значения при 20° составляет 5%). Закон Бера выполняется при 50—400 γ U. Присутствие 5 *мг* Fe^{3+}, 0,2 *мг* Al^{3+}, 3 *мг* MoO_4^{2-}, 0,2 *мг* Cu^{2+}, 1 *мг* Ca^{2+}, 0,2 *мг* Mg^{2+}, 0,6 *мг* TiO^{2+}, 10 *мг* $Na^+ - K^+$, 50 *мг* NH_4^+ не мешает. Максим. погрешность +1,66%. В присутствии больших кол-в Fe^{3+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} исследуемый р-р упаривают досуха, трижды упаривают досуха с 5 *мл* конц. HNO_3, остаток (нитраты) растворяют при нагревании в 7 н. HNO_3; к полученному р-ру (20 *мл*) добавляют 300 *мл* не содержащего перекисей эфира, взбалтывают 10 мин., отсасывают спец. сифоном эфирный слой, повторяют экстракцию с 2 порциями (по 30 *мл*) эфира, эфир отгоняют. Водн. р-р упаривают досуха, остаток растворяют в смеси 0,5 *мл* 1 н. HCl и нескольких *мл* воды и определяют U, как указано выше. Максим. погрешность — 5%. И. А.

43529. **Определение вольфрамита в шеелите. Колман** (Determination of wolframite in scheelite. Kallman Silve), Analty. Chem., 1955, 27, № 9, 1433—1435 (англ.)

Навеску ~5 *г* шеелита (—200 меш) нагревают в фарфоровом тигле при свободном доступе воздуха в течение 4 час. в термостатированной электрич. печи при 400° при периодич. перемешивании. Затем тигель охлаждают в эксикаторе, к навеске 1 *г* прибавляют 100 *мл* конц. HCl и немедленно закрывают колбу резиновой пробкой со стеклянной трубкой. Внешний конец трубки должен доходить до дна колбы и быть опущен в теплую воду с добавкой $NaHCO_3$. Содержимое колбы кипятят 45 мин., затем конец трубки опускают в горячий р-р $NaHCO_3$ (10 *г* на 250 *мл*), а содержимое колбы охлаждают до 15°. Приливают 100 *мл* воды, не содержащей O_2, 1 *мл* р-ра индикатора (Na-соль дифениламинсульфокислоты, 1 *мг/мл*) и немедленно титруют Fe^{2+} 0,1 или 0,01 н. $K_2Cr_2O_7$ (1 *мл* 0,01 н. $K_2Cr_2O_7$ эквивалентен 0,0558% Fe^{2+} или 0,30% ферберита). Метод определения Mn, присутствующего в форме гюбнерита, основан на незначительной растворимости гюбнерита в разб. CH_3COOH, содержащей небольшое кол-во $H_2C_2O_4$. И. Г.

43530. **Разделение ионов Cr^{2+}, Cr^{3+} и CrO_4^{2-} при помощи хроматографии на бумаге. Биги** (Separazione mediante cromatografia su carta degli ioni Cr^{++}, Cr^{+++}, e Cr_4^{--}. Bighi Corrado), Ann. chimica, 1955, 45, № 12, 1087—1090 (англ.)

Описанный ранее метод (РЖХим, 1956, 22661) применен для хроматографич. разделения на бумаге ватман № 1 восходящим методом в среде инертного газа (N_2) Cr^{2+}, Cr^{3+} и CrO_4^{2-}. Испытаны различ. р-рители, из которых наилучшим оказалась смесь C_4H_9OH - CH_3COOH - ацетоуксусный эфир-вода (50 : 10: 5: 35). Для опрыскивания использована хромотроповая к-та. R_f Cr^{2+} 0,16, Cr^{3+} 0,75, CrO_4^{2-} 0,21. Б. А.

43531. **Хлорнокислотный метод определения хрома в сталях. Агафонов П. Ф.**, Завод. лаборатория, 1955, 21, № 11, 1311—1312

При определении Cr в сталях хлорнокислотным методом вредное влияние Mn устраняют, восстанавливая его NaCl. 1 *г* стали (с низким содержанием Cr) растворяют в смеси к-т (20—25 *мл* HCl (1 : 1) и 3—5 *мл* конц. HNO_3). Р-р упаривают до 5 *мл* и приливают 20 *мл* окисляющей смеси (850 *мл* 40%-ной $HClO_4$ и 150 *мл* H_3PO_4,

уд. в. 1,7). Окисление Cr производят при умеренном кипячении в течение 6—8 мин. К охлажд. жидкости добавляют 30 *мл* горячей воды, 10 *мл* 7,5%-ного р-ра NaCl и кипятят 2—3 мин. Затем добавляют 80—100 *мл* воды, 10—15 *мл* H_2SO_4 (1 : 4) и полученный р-р титруют солью Мора в присутствии фенилантраниловой к-ты. Максим. абс. погрешность 0,02%. Для высокохромистых сталей предложен метод, описанный ранее (Теплоухов В. И., «Экспресс-анализ стали», Металлургиздат, 1954). Максим. погрешность 0,05%. При анализе сталей с >1% C после растворения навески добавляют дополнительно 5 *мл* конц. HNO_3; окисление ведут 15—12 мин. Навеску стали с >1,5% Si растворяют в 20 *мл* HNO_3 (1 : 2) и 1—2 *мл* конц. HCl. К р-ру добавляют 2—3 *мл* 3,5 %-ного р-ра NaF. Л. Х.

43532. Улучшенный метод определения сурьмы при помощи родамина В. Реймет т, Санделл (Rationale of the rhodamine B method for antimony. Ramette R. W., Sandell E. B.), Analyt. chim. acta, **13**, № 5, 455—458 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучен химизм эмпирически разработанного метода определения следов Sb при помощи родамина В (R) (Webster S. H., Fairhall L. T. J. Ind. Hygine Toxicol., 1945, **27**, 184), основанный на окислении Sb (3+) до Sb (5+) в среде 6 *M* HCl при помощи $Ce(SO_4)_2$, восстановлении избытка Ce (4+) при помощи $NH_2OH \cdot HCl$, введении R и экстракции C_6H_6 комплексного соединения Sb. Указано, что в среде HCl образуется не только $RHSbCl_6$, но и небольшие кол-ва (особенно при >6 *M* HCl) $RH_2(SbCl_6)_2$ и $RH_2ClSbCl_6$. В отсутствие окисляемых в-в избыток $Ce(SO_4)_2$ может составлять <0,5 ммоля. Продувание воздуха для удаления Cl_2 не обязательно. В среде 6 *M* HCl при 25° скорость гидролиза соответствует ~1% в 1 мин. Реактив следует вводить немедленно после окисления (или регистрировать время до введения реактива, если оно превышает 1 мин.). В среде 2 и 3,8 *M* HCl константы гидролиза равны соответственно $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ и $4{,}3 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$ (в среде 6 *M* HCl — $9{,}6 \cdot 10^{-3}$мин$^{-1}$). Коэфф. экстракции Sb бензолом из водн. фазы системы Sb/R является линейной функцией конц-ии красителя в водн. фазе (6 *M* HCl). С увеличением конц-ии HCl экстрагируемость Sb падает главным образом вследствие уменьшения конц-ии RH^+. Более благоприятный коэфф. экстракции получается при уменьшении кислотности среды <6 *M* HCl или увеличении конц-ии $R > 2 \cdot 10^{-4} M$. В среде 6 *M* HCl мешают 1 *мг* Fe(3+), Ga(3+), Tl(3+). Б. Ш.

43533. Примечания к дифференциальной полярографии. Определение натрия в сырье, промежуточных и побочных продуктах при производственной выплавке алюминия. Сплитек (Příspěvek k derivační polarografii. Stanovení sodiku v surovinách, meziproduktech a vedlejších produktech prumyslu vyroby hliníku. Splítek Rudolf), Hutnické listy, 1955, **10**, № 11, 643—650 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Для определения Na в минералах (напр., криолите) 200 *мг* растертой пробы нагревают с 1 *мл* 30%-ной $HClO_4$ и 5 *мл* 40%-ной HF на песчаной бане в течение ~1 часа и р-р выпаривают до белых паров. Остаток выщелачивают при помощи 1 *мл* 10%-ной HCl, добавляют ~50 *мл* воды, через 10—15 мин. нагревают, прибавляют 2 *мл* 10%-ной H_3PO_4 и разбавляют до 200 *мл*. При анализе окиси или гидроокиси Al выщелачивают Na из 3 *г* пробы кипячением со смесью 1 *мл* HCl и 25 *мл* воды; остаток промывают горячей водой. Вытяжки подкисляют 2 *мл* H_3PO_4, разбавляют до 200 *мл* (одновременно производят контрольный опыт), аликвотную порцию 2 *мл* при ≤8% Na_2O смешивают с 1 *мл* стандартного р-ра Li^+ (~0,15 н. LiOH в ~0,0014 н. NaCl (I) и 0,5 *мл* воды; при 4—22% Na_2O с 0,6 *мл* ~0,5 н. LiOH (II) и 5 *мл* воды; при 18—66% Na_2O с 1,8 *мл* II) и разбавляют до 25 *мл*. Стандартные р-ры готовят смешением р-ров NaCl (1 *мг/мл* Na_2O и 0,1 *мг/мл* Na_2O) с р-рами I и II. Определение производят при помощи полярографа Збройвка (тип V 301 *в*) с капельным электродом (период каплепадения 1,0—1,2 сек.), гальванометром (тип Z 9, чувствительность $5 \cdot 10^{-9}$ *а*, внутреннее сопротивление максим. 200 *ом*). Определение основано на исследовании дифференциальных кривых для зависимости $dI/dE - E$ для Na— Li. Чувствительность метода меньше, чем при классич. полярографии. Погрешность 1—3%. Один работник может в течение 2 суток произвести 8—12 определений. Н. Т.

43534. Спектрофотометрическое определение фосфора в ванадиевой кислоте (V_2O_5). Блох, Тьенпон (Spectrophotometrische bepaling van phosphor in vanadiumzuur (V_2O_5). Bloch L., Thienpont R. A. J.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 52, 919—925 (голл).

Обычные методы определения P неприменимы при анализе ванадиевой к-ты, так как V образует комплекс с фосфомолибдатом. Метод отделения V в форме купфероната применен в сочетании с колориметрированием фосфованадомолибдата аммония и экстрагированием избытка купферона при помощи $CHCl_3$. H_3PO_4 осаждают Fe^{3+} и осадок растворяют в $HClO_4$ или HNO_3. К полученному бесцветному р-ру прибавляют NH_4VO_3 и $(NH_4)_2MoO_4$. Спектрофотометрируют при 460 *мμ*; для расчетов пользуются калибровочной кривой, построенной в координатах пропускание — конц-ия P. Т. Л.

43535. Определение фосфата в воде визуальным методом с ВМ. Хапка (Oznaczanie fosforanu w wodzie metodą wizualną VM. Hapka Tadeusz), Energetyka (Stalinogród), 1955, **9**, № 6, 303—305 (польск.)

Предложен метод определения P_2O_5 в воде при помощи реактива ВМ, являющегося смесью разб. HNO_3 (166,6 *мл* HNO_3 уд. в. 1,5 в 50 *мл* р-ра), ванадата (1, 25 *г* NH_4VO_3 и 10 *мл* конц. HNO_3 в 500 *мл* р-ра) и молибдата (25 *г* $(NH_4)_2MoO_4$ в 500 *мл* р-ра) в соотношении 1 : 1 : 1. К 50 *мл* исследуемой воды (1 — 15 *мг/л* P_2O_5) прибавляют 1—3 капли 0,3%-ного спирт. р-ра фенолфталеина, нейтрализуют 0,1 н. HNO_3, прибавляют 25 *мл* реактива ВМ и разбавляют до 100 *мл*. Р-р для приготовления эталона содержит в 200 *мл* 1, 140 *г* K_2CrO_4 (высушенного при 105°) и 34,7 *мл* 0,1 н. HNO_3. Колориметрируют в пробирках Несслера. При наличии <40 *мг/л* SiO_2 погрешность метода ±2 *мг/л* P_2O_5. Продолжительность определения 30 сек. — 2 мин. Н. Т.

43536. Амперометрическое титрование ферроцианида и фсофата солями ванадила. Золотавин В. Л., Кузнецова В. К., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 11, 1283—1284

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ и PO_4^{3-} определяли методом амперометрич. титрования, используя малую растворимость ферроцианида и фосфата ванадила. Опыты проводили в термостате при 25 ± 0,5° на визуальном полярографе типа УФАН с зеркальным гальванометром (чувствительность $I_д = 7{,}6 \cdot 10^{-9}$ *а/мм/м*. Характеристика капельного Hg-электрода $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}57$ *мг*$^{2/3}$ *сек*$^{-1/2}$; τ = 3,60 сек. Электрод сравнения — насыщ. к. э. Перемешивание р-ра и удаление из него O_2 осуществляли пропусканием N_2. Напряжение 1,0 *в*. $K_4[Fe(CN)_6]$ определяли на фоне 0,1 н. H_2SO_4 (к-та предотвращает образование коллоида) со средней погрешностью 1.5%. Фосфат определяли на фоне 0,1 н. KCl. В целях уменьшения растворимости фосфата ванадила в освобождающейся при титровании к-те, р-р забуферивали CH_3COONa. При хорошей сходимости результатов параллельных ана-

лизов погрешность определения PO_4^{3-} 11 — 17% (фосфат ванадила частично растворим в CH_3COOH). Целесообразно устанавливать титр рабочего р-ра амперометрич. методом по PO_4^{3-}. Рабочий р-р ванадила устойчив даже при значительном разбавлении. Присутствие SO_4^{2-} и Cl^- — не мешает. Л. Х.

43537. Усовершенствованный метод прямого титрования P_2O_5 при анализах богатых фосфором материалов. Шуи (An improved method for the direct titration of P_2O_5 in high analysis phosphatic materials. Shuey Philip McG.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, 38, № 3, 761—763 (англ.)

Описанный ранее метод определения P_2O_5 (Terlet H., Briau A. Ann. fals. et fraudes, 1935, 28,546) усовершенствован для повышения его точности. Приготовление р-ров, кол-ва реактивов, осаждение, фильтрование и промывание производят по стандартному методу (Official Methods of analysis, 7 th ed., Association of official agricultural chemists, Washington, D. C. 1950, 211—213). При титровании из бюретки прибавляют 0,366 2 н. KOH или NaOH в кол-ве, достаточном для растворения желтого осадка, и перемешивают. Затем прибавляют свеженейтрализованный р-р фенолфталеина (I) в формальдегиде (II) (0,4 *г* I на 1 *л* 37—40%-ного II) в кол-ве на 1 *мл* превышающем 10% от числа *мг* P_2O_5, подлежащих титрованию (при 40 *мг* P_2O_5 добавляют 5 *мл* р-ра), и немедленно титруют до первого перехода окраски. При пробе 0,10 *г* и указанной конц-ии щелочи отсчет по бюретке будет численно равен процентному содержанию P_2O_5 в пробе. В. П.

43538. Фотоколориметрическое определение P_2O_5 в искусственных удобрениях в форме фосфорнованадиевомолибденового комплекса. Ковальский, Шваненфельд (Fotokolorymetryczne oznaczanie P_2O_5 w nawozach sztucznych w postaci molibdeniano-wanadano-fosforowego związku zespolonego. Kowalski W., Szwanenfeld M.), Przem. chem., 1955, 11, № 12, 698—700 (польск.; рез. русс., англ.)

P_2O_5 в удобрениях определяют в форме $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22 \cdot MoO_3 \cdot nH_2O$ при помощи фотоколориметра типа ФЕК-М с синим фильтром. Для определения водорастворимых фосфатов в суперфосфате (С) 10 *г* пробы взбалтывают 30 мин. с 400 *мл* воды, смесь разбавляют до 500 *мл* и фильтруют. 10 *мл* фильтрата разбавляют до 100 *мл*. К 5 *мл* р-ра прибавляют 15 *мл* 0,25%-ного р-ра NH_4VO_3(содержащего 20 *мл* HNO_3 уд. в. 1,4 в 1000 *мл* р-ра), 15 *мл* 5%-ного р-ра молибдата аммония, 20 *мл* HNO_3 (1 ч. к-ты уд. в. 1,4 + 2 ч. воды), разбавляют до 100 *мл* и через 60 мин. измеряют экстинкцию. Для определения общего кол-ва P_2O_5 нагревают 5 *г* С с 50 *мл* конц. H_2SO_4 до паров SO_3, охлаждают и разбавляют до 500 *мл*. В фильтрате определяют P_2O_5, как уазано выше. При анализе фосфоритовой муки поступают аналогично, но 5 *г* пробы растворяют в смеси 50 *мл* конц. H_2SO_4 и 20 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,4). Для определения фосфатов, растворимых в 2%-ном р-ре лимонной к-ты (I), смешивают 5 *г* супертомасина с 10—15 *мл* I, прибавляют 400 *мл*, взбалтывают 30 мин. и разбавляют I до 500 *мл*. Окраска растворов не подчиняется закону Бера. Калибровочную кривую строят на основании исследования образцов С с определенным содержанием P_2O_5. Продолжительность определения 2,5 часа. Н. О.

43539. Новый метод колориметрического определения кислорода, растворенного в воде Танака (Une nouvelle méthode de dosage colorimérique de l'xygène dissous dans l'eau. Tanka Motoharu), Mikrochim. acta, 1955, № 5—6, 1048—1056 (франц.; рез. англ., нем.)

Метод основан на измерении интенсивности окраски красно-оранжевого продукта окисления O_2 бесцветного соединения Mn^{2+} с формальдоксимом (I). I готовят растворением 2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 1 *мл* 35%-ного р-ра CH_2O в 50 *мл* воды. Реактив готовят добавлением 10 *мл* указанного р-ра I и 10 *мл* р-ра $MnSO_4$ (с конц-ией Mn^{2+} 1 *мг/мл*) к 200 *мл* воды. К смеси приливают 4 н. NH_4OH до появления красно-оранжевого оттенка, вводят избыток NH_4OH объемом 10 *мл* и разбавляют до 250 *мл*. Полученный р-р обесцвечивают на колонке с порошкообразным Zn (30 меш). При действии растворенного O_2 бесцветный р-р окрашивается за счет комплекса Mn^{3+} с I. Максим. интенсивность окраски ($\lambda_{макс}$ 475 *mμ*) достигается через 5 мин. При использовании реактива, содержащего 40 γ/*мл* Mn и 1—10 *мл* р-ра I на 50 *мл*, оптич. плотность анализируемого р-ра вплоть до его насыщения O_2 линейно изменяется с конц-ией O_2. Результаты определения 0,5—5,9 *мл* O_2 в 1 *л* воды описанным методом и способом Винклера согласуются. NO_3^-, NO_2^-, Fe^{2+} и органич. в-ва не мешают. Fe^{3+} мешает, так как спектры поглощения соединений Fe^{3+} и Mn^{3+} с I сходны между собой. Описана аппаратура для выполнения определений. Н. П.

43540. О поглощении SO_2, присутствующего в дымовых газах при их анализе в приборе Орса. Жансон (Sur l'absorption du SO_2 des fumées dans leur analyse à l'appareil «Orsat». Janson Henri), Flamme et thermique, 1955, 8, № 83, 11—21 (франц.)

Произведен расчет кол-ва и состава дымовых газов по результатам элементарного анализа исходного топлива при условии полного его сгорания. На основании сопоставления расчетных и эксперим. данных SO_2 не поглощается р-ром KOH, но полученные результаты недостаточны для окончательного вывода. Для получения более точных результатов определяли содержание SO_2: 1) до поступления газа в приборе Орса (ПО) и 2) после прохождения газа через измерительную бюретку до поступления в абсорбер с р-ром KOH. SO_2 поглощали нейтрализованным 10%-ным р-ром H_2O_2 и определяли титрованием по метиловому оранжевому. В первом случае найденное кол-во SO_2 точно соответствовало расчетному, во втором случае SO_2 не был обнаружен. Сделан вывод, что SO_2 в ПО полностью поглощается жидкостью уровнительной склянки. Опыты вели с ПО с 7 абсорберами для улавливания CO_2, C_nH_m, O_2, CO. При отборе проб дымовых газов в печи поддерживали режим, обеспечивающий полное сгорание топлива. Б. М.

43541. Аналитическое применение лаурилсульфата натрия. II. Объемное определение сульфатов. Дейви, Гуилт (Analytical applications of sodium lauryl sulphate. II. The volumetric determination of sulphates. Davey W., Gwilt J. R.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 9, 474—476 (англ.)

К 10 *мл* ~0,1 н. р-ра SO_4^{2-} добавляют 1 *мл* HCl (уд. в. 1,16), 0,1 *мл* 0,1%-ного р-ра метилового желтого, разбавляют р-р до ~50 *мл*, нагревают до кипения, добавляют 20 *мл* 0,1 н. р-ра $BaCl_2$, поддерживают т-ру р-ра близко к т-ре кипения несколько минут и охлаждают. Добавляют 25 *мл* 0,1 н. р-ра лаурилсульфата Na, нагревают до растворения выпавшего лаурилсульфата Ba (если это необходимо), охлаждают р-р до $<20°$ и отфильтровывают осадок через тонкий слой бумажной массы, промывая его водой. К фильтрату вновь добавляют р-р метилового желтого и 20 *мл* $CHCl_3$ и оттитровывают избыток лаурилсульфата 0,1 н. р-ром хлористого бензалкония. При работе с $\leqslant 0,01$ н. р-рами осаждают $BaSO_4$ на холоду и нагревают р-р через несколько минут после осаждения. Погрешность ± 0,5%

для 0,1 н. р-ров (25—150 *мг* Na_2SO_4); $\pm 1\%$ для 0,1 н. р-ров (3—25 *мг* Na_2SO_4) и $\pm 10\%$ для 0,001 н. р-ров (0,5—3 *мг* Na_2SO_4). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 36150. Б. З.

43542. Нефелометрический метод определения сульфатов. Томас, Коттон (A turbidimetric sulfate determination. Thomas J. F., Cotton J. E.), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 10, 462—465 (англ.)

Метод определения SO_4^{2-} в воде основан на осаждении р-ром $BaCl_2$; степень помутнения измеряют спектрофотометрически, употребляя для сравнения эталон. В пределах конц-ии SO_4^{2-} 2—80 *мг/л* точность описанного метода выше точности весового (отклонения на 2,6—6,7%, вместо 3,4—7,1 %). Одно определение продолжается 10 мин. О. М.

43543. Разделение щелочных солей политионовых кислот при помощи хроматографии на бумаге. Биги, Трабанелли (Separazione mediante cromatografia su carta dei sali alcalini degli acidi politionici. Bighi Corrado, Trabanelli Giordano), Ann. chimica, 1955, **45**, № 12, 1186—1192 (итал.)

Для хроматографич. разделения на бумаге ватман №1 (в течение 24час.) щел. солей политионовых к-т применен восходящий метод; р-ритель — смесь пиридин-C_3H_7OH-вода (3 : 5 : 5). Для опрыскивания употребляют аммиач. р-р $AgNO_3$. Средние значения R_f при т-ре 18 $\pm 2°$ следующие: $K_2S_3O_6$ 0,59, $Na_2S_4O_6$ и $K_2S_4O_6$ 0,355, $K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5\ H_2O$ 0,72, $K_2S_6O_6$ 0,54. С повышением т-ры R_f всех исследованных политионатов увеличиваются. Применение описанного метода к жидкости Ваккнродера показало наличие в ней, кроме тетра- и пентатионатов, также и три- и гексатионатов. Б. А.

43544. Новый способ определения сульфида натрия в сульфатных щелоках. Доманский (Nový spôsob stanovenia sírnika sodného v sulfátových výluhoch. Domanský Radislav), Chem. zvesti, 1955, 9, № 9, 558—563 (словац.; рез. русс., нем.)

Описан метод потенциометрич. титрования >28 *мг* Na_2S в сульфатных щелоках (I) при помощи 0,1 н. аммиачного р-ра $AgNO_3$ (2,5 вес. % NH_3) (II) или 0,1 н. $HgCl_2$ (III). Определение производят с индикаторным Pt-электродом и стандартным насыщ. к. э. 100 *мл* I разбавляют до ~ 200 *мл* и при перемешивании титруют II или III, отсчитывая напряжение через 2 мин. после прибавления порции титрованного р-ра. Ионы OH^-, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} и Cl^- не мешают. Относительная погрешность при титровании II $\pm 1{,}79\%$, при применении III $\pm 1{,}49\%$, а при определении по стандартному методу TAPPI (T 625*m* — 48) $\pm$ 4,25%. Для устранения осаждения колл. в-в на электродах к I перед титрованием прибавляют C_2H_5OH. Н. Т.

43545. Определение фторида в присутствии фосфата. Феннелл (The determination of fluoride in the presence of phosphate. Fennell T. R. F. W.), Chemistry and Industry, 1955, № 44, 1404—1405 (англ.)

Для определения F^- в присутствии $\leqslant 50$ *мг* PO_4^{3-} к 150 *мл* испытуемого р-ра, содержащего 20—30 *мг* F^- (pH р-ра при помощи 2 н. HNO_3 и 2 н. NaOH устанавливают на уровне, соответствующем переходу окраски индикатора фенолового красного в розовую), прибавляют 20 *мл* $\sim 0{,}1$ н. $AgNO_3$, перемешивают и по каплям добавляют 2 н. NaOH до появления темнокоричневого неисчезающего осадка. Взбалтывают, фильтруют через бумажную массу и промывают осадок водой. К фильтрату (+ промывные воды) добавляют индикатор бромфеноловый синий и 2 н. HNO_3 до перехода окраски индикатора в желтую и, после добавления 4 *мл* 10%-ного р-ра NaCl, встряхивают и кипятят несколько минут для коагулирования AgCl. Охлаждают, фильтруют через бумажную массу и промывают водой. Фильтрат разбавляют до ~ 250 *мл*, добавляют 2 н. NaOH до перехода окраски в синюю, приливают 2 *мл* 50%-ной HCl, нагревают до $\sim 60°$, прибавляют 5 *г* $Pb(NO_3)_2$, перемешивают до растворения и при нагреве до 70—80° добавляют 5 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Выдерживают 30 мин. при 70—80° при периодич. перемешивании, оставляют на ~ 18 час. при 18—20° и фильтруют через бумажную массу. Осадок промывают 50 *мл* насыщ. р-ра PbFCl и 20 *мл* воды. Стакан, в котором вели осаждение, обмывают 50 *мл* 2 н. HNO_3, нагревают при 60—70° для растворения приставших к стенкам частиц осадка и содержимое фильтруют через бумажную массу. Фильтрат нагревают, вновь фильтруют в первый стакан и после промывания стакана и воронки 2 н. HNO_3 к р-ру, после охлаждения до 18—20°, добавляют по 1 *мл* нитробензола на каждые 50 *мг* Cl^-, затем прибавляют избыток 0,1 н. $AgNO_3$ и взбалтывают до осаждения. Добавляют 5 *мл* насыщ. р-ра $NH_4Fe(SO_4)_2$, оттитровывают избыток $AgNO_3$ 0,1 н. р-ром KSCN. 1 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$ эквивалентен 1,90 *мг* F^-. При анализе органич. соединений, содержащих P, навеску предварительно сплавляют с Na. Б. Т.

43546. Спектрографическое определение фтора в карбиде. Чаков, Пукас (Spektrograficzne oznaczanie fluoru w karbidzie. Czakow J., Pukas T.), Przem. chem., 1955, **11**, № 12, 691—693 (польск.; рез. русс., англ.)

Определение F в карбиде (1—4% CaF_2) ведут по аналитич. паре линий CaF 5921/Ca 5188,85 A. Эталоны (карбид, содержащий 1, 2, 3, 4 и 5% CaF_2) и аналитич. образцы обрабатывают водой, высушивают при 110°, смешивают с графитом (1 : 1) и таблетируют. Таблетки (150 *мг*) диам. 6 *мм*, высотой 3 *мм* помещают на графитовый электрод. Измерения производят на спектрографе Хильгера E 492 с шириной щели 0,025 *мм*, линзой F 1025 (f = 300 *мм*) и двуступенчатым фильтром (20%). Применяют дугу переменного тока (220 *в*, 15 *а*) генератора Свентицкого (Докл. АН СССР, 1945, **50**, 189) с трансформатором 420 *вт*. Перед экспозицией (1 мин.) соединяют оба электрода с таблеткой и пропускают ток 220 *в*, 15 *а* в течение 5 сек. Расстояние между электродами соответствует высоте таблетки + 1 *мм*. Продолжительность определения ~ 30 мин., погрешность $\pm$ 5%. Микрофотограммы получены при помощи микрофотометра с полярографом Гейровского. Н. Т.

43547. Отбор проб, свободных от воздуха, при помощи газовыделителя. Апсон (Sampling for in-line instrumentation. A degasser for obtaining air-free samples. Upson U. L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1443—1445 (англ.)

Описываемое приспособление позволяет выделять жидкие образцы из газовых потоков, содержащих $\leqslant 98\%$ воздуха. Содержание жидкости в полученных образцах $\geqslant 99{,}5\%$. Разделение фаз осуществляется благодаря действию силы тяжести в газовыделительной камере при низкой скорости потока жидкой фазы. Жидкая фаза поступает со дна камеры в пробоприемник; воздух выходит через особое отверстие, диаметр которого подбирают таким образом, чтобы в широком интервале скоростей воздуха и жидкости уровень последней находился бы непосредственно под отверстием. При наличии в потоке твердых или флокулирующих в-в отверстие защищают сеткой. Для уменьшения турбулентности в нижней камере применяют различные типы отражательных перегородок.

Для удаления жидкости из пробоприемника путем сифонирования рекомендуется спец. газовыделительная камера с контрольным клапаном (приведены схема и краткое описание). Для полного удаления воздуха используют двуступенчатую камеру (приведена схема). Н. П.

43548. Упрощенный комплексометрический метод определения жесткости воды. Донской Б. В., Энергетик, 1956, № 1, 25

К 100 *мл* исследуемой воды добавляют 2,5—3,5 *мл* индикаторной смеси (ИС) и титруют комплексоном III (0,01 или 0,0035 н.) до изменения окраски. ИС готовят смещением 80 *мл* буферного аммиачного р-ра, 16 *мл* 2%-ного р-ра NO_2S и 4 *мл* р-ра индикатора или растворением 2 *г* NH_4Cl, 10 *мл* 25%-ного р-ра NH_4OH, 0,4 *г* NO_2S и 4 *мл* р-ра индикатора в воде и разбавлением до 100 *мл*. При хранении в посуде из темного стекла с притертой пробкой ИС устойчива в течение 10—12 час. Результаты упрощенного и обычного методов практически совпадают. В. П.

43549. Спектрографический метод анализа растворов. I. Определение компонентов цинковых и магниевых сплавов. Кемуля, Брахачек, Хуляницкий (Spektrograficzna metoda analizy roztwórów. I. Analiza składników stopów cynkowych i magnezowych. Kemula W., Brachaczek W., Hulanicki A.), Przem. chem., 1955, 11, № 12, 679—683 (польск.)

Описан метод спектрографич. анализа, основанный на непрерывном введении исследуемого р-ра в искровой промежуток при помощи распылителя. Определения производили со спектрографом Хильгера E 498 с шириной щели 0,025 *мм*, высотой 2 *мм*, с линзой F 1025 (экспозиция 30 сек.), установленной у щели, или F 958 (экспозиция 10 сек.) на расстоянии 280 *мм* от щели. Источник возбуждения — искра (1500 *в*, 0,015 *Мгц*), находящаяся на расстоянии 380 *мм* от щели; давление воздуха 0,15 *кг/см²*. Применяли электроды диам. 2 *мм* из двукратно рафинированного Ag с аналитич. промежутком 5 *мм* и микрофотометр Цейсса II с шириной щели 0,20 *мм*, высотой 20 *мм*. При анализе Mg-сплавов (0,5—6% Zn, 2—12% Al, 0,1—1,5% Mn) использованы аналитич. пары линий Al 3082/Mg 3096, Mn 2943/Mg 3096 и Zn 2138/Ag 2134 A. Средние квадратичные погрешности 2,9% (Al), 4,7% (Mn), 4% (Zn). При определении 0,005—1,0% Mg в Zn-сплавах использована аналитич. пара линий Mg 2802/Be 3130 A; к р-ру пробы в HCl прибавляли 0,0002% $BeCl_2$. Средняя квадратичная погрешность 4,9% (при использовании линий Mg 2802/Zn 2557 A ~11%). Наличие до 1% Al практически не влияет на результаты. Продолжительность снятия спектрограмм 10 проб (при 3-кратных определениях) ~45 мин. Н. Т.

43550. Спектрографический анализ алюминиевых сплавов. Хайман, Уэйсбергер (The spectrographic characterization of aluminum alloys. Hyman H. M., Weisberger S.), Appl. Spectroscopy, 1955, 9, № 2, 98, 100—101 (англ.)

Метод анализа пригоден для образцов любого состава, размера и формы независимо от их предварительной обработки. 0,5 *г* пробы растворяют в смеси 15 *мл* H_2O, 3 *мл* конц. H_2SO_4 и 1 *мл* конц. HCl. Р-р выпаривают досуха и остаток прокаливают 15 мин. при 600°. 1 ч. полученного порошка перемешивают с 2 ч. графита. Смесь набивают ручным прессом до краев канала нижнего электрода. Электроды графитовые, диам. 6 *мм*; диам. канала 5 *мм*, глубина 4 *мм*; межэлектродный промежуток 3 *мм*. Спектры фотографируют на спектрографе с диффракционной решеткой (6000 штрихов на 1 *см*) через вращающийся сектор. Спектры возбуждают высоковольтной дугой постоянного тока при напряжении 2400 *в*, силе тока 3,9 *а*, при анодном включении пробы. Экспозиция 60 сек. без обжига. Градуировочные графики строят по эталонам сплавов и специально приготовленным синтетич. смесям в координатах $\lg J_{ан}/J_{ср}—\lg C$. Аналитич. пары линий и пределы определяемых конц-ий: Mn 2576,1 — Al 2575,11 (0,1—0,8); Mn 2933,05 — Al 3050,07 (0,02—0,7); Mn 2801,08—Al 3057,15 (0,01—0,1); Fe 2599,4 — Al 3050,07 (0,1—6,0); Mg 2779,85 — Al 3050,07 (01,—2,0); Cu 2824,37 — Al 3050,07 (0,3—10,0); Zn 3345,02 — Al 3057,15 (0,03—1,5); Zn 3282,33 — Al 3050,07 (0,1—5,0); Si 2506,89 — Al 2652,48 (1,0—6,0); Si 2516,11 — Al 3050,07 (0,1—1,0); Cr 3021,56 — Al 3057,15 (0,02—0,4); Ni 3050,82 — Al 3057,15 (0,02—0,6); Ti 3234,5 — Al 3050,07 (0,01—0,1); Pb 2833,07 — Al 3050,07 (0,07 — 1,0); Ca 3179,28 — Al 3050,07 A (0,1—2,0). Стандартная ошибка определения 11,4—14,0%. В. Б.

43551. Спектрографический анализ чистого свинца. Довнарович, Малецкий (Analiza spektrograficzna czystego olowiu. Downarowicz J., Małecki W.), Przem. chem., 1955, 11, № 12, 687—691 (польск.; рез. русс., англ.)

Разработан метод спектрографич. определения примесей в чистом свинце (0,0018—0,0098% Ag, 0,0015—0,051% Cu, 0,0011—0,049% Bi, 0,0009—0,050% Cd, 0,0070—0,056% Tl) при применении спектрографа средней дисперсии типа Исп-22 (ширина щели 0,020 *мм*), нерегистрирующего микрофотометра Цейсса (ширина щели 0,5 *мм*, высота 18 *мм*), проекционного прибора PS-18, генератора дуги переменного тока PS-39 и трехступенчатого ослабителя (4,100 и 20%). Электроды — из исследуемого металла, цилиндрич. диам. 8 *мм*, длиной 80 *мм*; контрэлектрод из спектрально чистого угля, диам. 6 *мм*; межэлектродный промежуток 2,5 *мм*. Эталон, изготовленный сплавлением 99,996%-ного Pb с чистыми металлами в атмосфере H_2, содержит 0,05% Cu, 0,01% Ag, 0,10% Sb, 0,10% Zn, 0,05% Cd, 0,05% Bi, 0,05% Sn и 0,064% Tl. Аналитич. линии Cu 3274,0, Ag 3280,7, Bi 3067,7, Cd 3403,1, Tl 3519.2 A; линией сравнения служит линия Pb 3220,54 A. Применен аналитич. метод трех эталонов по Цейссу с погрешностями (в %) для Ag 5,4, Bi 2,7, Cu 5,0, Tl 3,5, Cd 3,1. На одной пластинке фотографируют спектры не менее 3 образцов и строят кривую $\Delta S — \lg C$. Определение < 0,004% Sn и < 0,008% Sb описанным способом невыполнимо. Н. Т.

43552. Анализ электролитных ванн потенциометрическим методом с применением трилона Б. Поляк Л. Я., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 11, 1300—1301

Метод потенциометрич. титрования катионов комплексоном III (I) (Pribil R., Chem. Listy, 1950, 10, 222—224) проверен применительно к анализу ванн (цинкования, кадмирования, меднения и никелирования) и установлена его полная пригодность и достаточная точность. Отклонения от результатов, полученных стандартными методами, лежат в пределах (в%): для Ni 0,1—2,1, Zn 0,6—3,2, Cu 0,2—1,0 и Cd 0,3—1,1. 20 *мл* профильтрованного электролита разбавляют в 10 раз. Аликвотную часть (20 *мл*) нейтрализуют 10%-ным р-ром NaOH до появления мути, которую растворяют, добавляя по каплям H_2SO_4 (1 : 5). К р-ру приливают 5 *мл* 10%-ного р-ра CH_3COONH_4 (или CH_3COONa) и 40 *мл* 0,1 н. I. Избыток I оттитровывают р-ром $FeCl_3$. Потенциал в каждой точке устанавливается мгновенно; в конечной точке наблюдается резкий скачок. Л. Х.

43553. Определение компонентов ванны для обезжиривания, содержащей тринатрийфосфат. Меркадов (Dosage des constituants d'un bain de dé-

graissage au phosphate trisodique. Mercadov H.), Galvano, 1955, **24**, № 225, 19—20 (франц.)

Пробу 10 *мл* разбавляют до ~150 *мл* и титруют 1 н. H_2SO_4 в присутствии метилового оранжевого; расход 1 н. H_2SO_4 до перехода окраски р-ра в розовую *A мл* (титруются NaOH, Na_2CO_3 и $^2/_3\,Na_3PO_4$). Оттитрованный р-р кипятят для удаления CO_2, охлаждают и титруют 1н. NaOH в присутствии фенолфталеина; расход 1н. NaOH до перехода окраски р-ра в розовую *B мл* (титруется $^1/_3\,Na_3PO_4$). Другую пробу 10 *мл* разбавляют до 150 *мл* и медленно титруют 1 н. H_2SO_4 в присутствии фенолфталеина; расход 1 н. H_2SO_4 до исчезновения розовой окраски р-ра *C мл* (титруются NaOH, $^1/_2\,Na_2CO_3$ и $^1/_3\,Na_3PO_4$). Расчет ведут по ф-лам: $A = x + y + {}^2/_3 z$; $B = {}^1/_3 x$; $C = x + {}^1/_2 y + {}^1/_3 z$, где x, y и z соответственно конц-ии NaOH, Na_2CO_3 и Na_3PO_4 (в *г/л*). Отсюда $x = 2C - A$, $y = 2(A - B - C)$; $z = 3B$. В отсутствие NaOH третье титрование не производят. Т. Л.

43554. **Опыт применения нового метода определения основности томасовских SM-шлаков. Шермер, Шермер** (Erfaringer med en nyere metode til Bestemmelse af basisk SM-slagges basicitet. Schermer Gisela, Schermer Kurt), Ingenioren, 1955, **64**, № 49, 941—943 (дат.; рез. англ.)

Описанный ранее метод определения основности томасовских шлаков (Smith A. и др., J. Iron and Steel Inst. 1948, **160**, 121) модифицирован для повышения точности определения. Анализ выполняется за 8—10 мин. Результаты двух периодич. выдач, каждая продолжительностью в 1 месяц, показывают, что между расходом извести и регенерацией Mn существует взаимосвязь. После внедрения модифицированного метода на сталелитейном заводе, сэкономлено по 7 *кг* извести на 1 *т* сырой стали; регенерация Mn увеличилась на 3%, а точность анализа на 20%. М. Т.

43555. **Применение этилендиаминтетрауксусной кислоты при анализах почвы. II. Определение плодородия почвы. Виро** (Use of ethylenediaminetetraacetic acid in soil analysis. II. Determination of soil fertility. Viro P. J.), Soil Sci., 1955, **80**, № 1, 69—74 (англ.)

Метод с этилендиаминтетрауксусной к-той (сообщение I, РЖХим, 1956, 4207) применим для исследования влияния микропитательных в-в на плодородие почвы. Сравнение результатов, полученных различными методами, показывает, что данные по содержанию микрокомпонентов Cu, Zn и Mo выше при применении этилендиаминтетраацетатного (ЕДТА-) и ниже для ацетатного метода. Содержание Ca, определенное ЭДТА-, ацетатным и хлоридным методами, оказалось одинаковым; кол-во P было различным (ЭДТА-, лактатный, фторидный методы). Метод пригоден для определения Cu, Zn, Mo, Ca и P в финских лесных почвах, а также для определения места расположения питательных в-в, содержащих Cu, Zn и Ca, в кислых лесных почвах. Л. Ч.

43556 К. **Определение содержания серы в чугуне и стали методом сожжения. Ахо** (Huomioita valuraudan ja teräksen Rikkipitoisuuden määrittämisestä polttomenetelmää käytettäessä. Aho Veli), Valtion tekn. tutkimuslaitos, 1953, Tied., **121**, 18 (фин.)

43557 Д. **Об аналитическом определении железа. Вибке** (Über eine analytische Bestimmung von Eisen. Wiebke Günter. Diss. T. H., Naturwiss.-phil F., Braunschweig, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 21, 1544 (нем.)

43558 Д. **Хроматографическое отделение титана от ниобия, тантала и их разделение. Частухина** В. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т геол. АН СССР, М., 1956

43559 Д. **Потенциометрические исследования сульфитных щелоков. Вебер** (Potentiometrische Untersuchungen an Sulfitablauge. Weber Gerda Marie Dorothea. Diss. T. H., F. f. Math. u. Naturwiss., 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 21, 1543 (нем.)

См. также: Полярография 42842. Технич. анализы 44271, 44273. Др. вопр. 43036—43040, 42832, 42910, 42934, 42935, 43000, 43001, 13217 Бх, 13236 Бх.

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

43560. **Новейшие достижения в области элементарного анализа органических соединений. Бобранский** (Nowsze osiągnięcia w dziedzinie analizy elementarnej związków organicznych. Bobrański B.), Przem. chem., 1955, **11**, № 12, 670—674 (польск.)

Обзор методов определения C, H, N, Cl, Br, J, S и O в органич. соединениях. Библ. 72 назв. Н. Т.

43561. **Открытые поглотители для полумикроопределения углерода и водорода. Кёрбль** (Otevřené absorpční nádobky pro semimikrostanovení uhlíku a vodíku. Körbl J.), Chem. listy, 1955, **49**, № 6, 929—931 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 4, 993—995 (нем.; рез. русс.)

Предложено употреблять в качестве поглотителя односторонне запаянную тонкостенную трубку диам. 100 *мм* с соединительной трубкой, диаметр которой равен диаметру оттянутой части трубки для сожжения, и с капиллярным сужением 0,2—0,6 *мм*. Для поглощения воды трубку наполняют ангидроном (длина слоя ~6 *см*), а для поглощения CO_2 — асбестом, пропитанным NaOH (слой 7 *см*), и ангидроном (слой 3 *см*). Трубку запаивают на расстоянии 1,5—2 *см* от конца. Перед употреблением запаянные концы отрезают. Для предотвращения диффузии между атмосферой и содержимым трубки употребляют пружинный держатель, изготовленный из стальной проволоки диам. 2 *мм*. Держатель снабжен на концах латунными колпачками (диам. 10, высота 7 *мм*) с резиновыми вкладышами. Поглотители взвешивают без держателя. Преимуществом предложенных поглотителей является несложность их изготовления и небольшой вес (8—9 *г* для H_2O и 10—11 *г* для CO_2). J. Н.

43562. **Об определении углерода оксидиметрическим способом. Вельте** (Über die Bestimmung des Kohlenstoffs auf oxydimetrischem Wege. Welte E.), Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1955, **70**, № 1, 26—34 (нем.)

Обсуждены различные оксидиметрич. способы определения C в почвах и биологич. объектах, основанные на использовании в качестве окислителя $K_2Cr_2O_7$, и установлено, что кол-во тепла, выделяющегося при р-ции окисления, является недостаточным для полного разложения образца. Введение эмпирич. фактора обеспечивает получение относительно верных результатов только при анализе сходных образцов, в которых C органич. в-ва обладает одинаковой способностью к окислению. Недостаточно полное окисление при использовании в качестве окислителя $K_2Cr_2O_7$ исключает возможность оксидиметрич. контроля содержания гумуса в почвах. Вычисление содержания C по кол-ву O_2, требующегося для его окисления до CO_2, дает правильные результаты только в том случае, если соотношение между кол-вами присутствующих в органич. в-ве (состоящем только из C, H и O) H и O соответствует соотношению между H и O в H_2O. При-

сутствие N и S служит дополнительным источником погрешностей. Т. Л.

43563. Определение децимиллиграммовых количеств азота по Дюма. Кирстен, Грунбаум (Dumas nitrogen determination on the decimilligram scale. Kirsten Wolfgang J., Grunbaum Benjamin W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1806—1809 (англ.)

Предлагаемый метод является вариантом ранее описанного способа (Kirsten W. J., Mikrochemie, 1952, **40**, 121), основанного на испарении анализируемого образца в токе CO_2 и его последующем сжигании в газовой фазе над Ni_2O_3 при 1000°. Для заполнения трубки применяют гранулированную Ni_2O_3 с размером частиц 20—30 меш, приготовленную из осажденной закиси Ni. Непосредственно перед заполнением трубки Ni_2O_3 прокаливают в токе O_2. Для получения CO_2, свободного от N_2, резервуар с жидкой углекислотой выдерживают в течение ночи при —20°. Затем резервуар извлекают из рефрижератора, ставят в вертикальное положение и быстро открывают вентиль, выпуская около половины взятого кол-ва газа (5 *кг*). Оставшегося газа хватает на 7—10 месяцев работы при ежедневных определениях N_2. Аппаратура для микроопределения N_2, краткое описание и схема которой приводятся, не содержит шлифов или других соединений в тех местах, где смазка могла бы поглощать N_2, который затем уносился бы током CO_2 и попадал бы в капиллярный нитрометр. Рекомендуемая аппаратура с успехом использована для определения N в *п*-нитробензойной к-те, цистине, таурине и других в-вах. Средняя относительная погрешность определения, включающая все систематич. ошибки метода, составляет +2,5%; соответствующая поправка вводится в результаты определения объема N_2. Эта величина обусловлена почти исключительно поправкой на объем пленки KOH на внутренней поверхности капиллярного нитрометра. Величина стандартного отклонения результатов определения N составляет 0,22% абсолютных и относится авторами к погрешности во взвешиваниях. За 7 час. работы предлагаемым методом можно выполнить 10 анализов. Н. П.

43564. Меркуриметрический метод определения галоидов в органических соединениях. Лапин Л. Н., Заманов Р. Х., Ж. аналит. химии, 1955, **10**, № 6, 364—367

Метод определения галоидов в органич. соединениях по Степанову усовершенствован путем меркуриметрич. титрования галогенидов. Дегалоидирование проводят в 15%-ном р-ре этиленгликоля (I) в изобутиловом спирте (II), повышая т-ру к концу р-ции. Навеску (0,1 *г*) Cl-содержащего органич. соединения растворяют в 15 *мл* смеси I-II и добавляют Na (2,4 *г*) в 5—6 приемов; после прибавления $^1/_2$ кол-ва Na приливают 15 *мл* смеси I-II в 2 приема. К концу р-ции реакционную смесь нагревают до растворения Na, добавляют 20 *мл* воды и 18 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,165). Охлажд. смесь разбавляют C_2H_5OH до 100 *мл*. При анализе Br-содержащего соединения для разложения употребляют 10 *мл* смеси I-II с 1 *г* Na и прибавляют 5 *мл* смеси I-II. К охлажд. смеси добавляют 10 *мл* воды и 8 *мл* HNO_3 и разбавляют C_2H_5OH до 50 *мл*. Для отщепления J употребляют 8 *мл* смеси I-II и 0,7 *г* Na; добавляют 2 *мл* смеси I-II; к теплому р-ру добавляют 10 *мл* воды и 5 *мл* HNO_3, охлаждают и разбавляют C_2H_5OH до 50 *мл*. Галогениды оттитровывают меркуриметрически. К 5 *мл* полученного р-ра добавляют 5 *мл* C_2H_5OH, 2 капли 1%-ного спирт. р-ра дифенилкарбазона, нейтрализуют HNO_3 и титруют 0,05 н. $Hg(NO_3)_2$ до слаборозовой окраски. Погрешность $\leqslant$ 0,38%. Метод применим в микроанализе для навесок ~10—20 *мг*. N и S мешают. И. П.

43565. Применение метода Фольгарда при количественном полумикроанализе органических соединений. Белчер, Фейлдс, Макдоналд (The application of the Volhard method in semimicro quantitative organic analysis. Belcher R., Fildes J. E., Macdonald A. G.), Chemistry and Industry, 1955, № 44, 1403—1404 (англ.)

Обычные объемные методы, включая метод Фольгарда, неприменимы для определения галогенидов в органич. соединениях после разложения их с Na_2O_2, поскольку титрование 0,02 н. р-рами не дает воспроизводимых результатов. Рекомендуется пользоваться потенциометрич. методом титрования, в частности, для полумикроопределения Cl в F-содержащих органич. в-вах после сплавления их с Na в Ni-бомбе. Точность потенциометрич. титрования Cl^- при употреблении 0,02 н. р-ра $AgNO_3$ удовлетворительная. Б. Т.

43566. Определение глицерина. Хартман (Analysis of glycerin. Hartman L.), Chemistry and Industry, 1955, № 44, 1407—1408 (англ.)

Для определения глицерина (I) навеску анализируемого продукта, содержащую ~1 *г* I, подкисляют ~5 *мл* 1%-ного р-ра HCOOH и разбавляют до 250 *мл*. При анализе сильнокислого или щел. р-ра его нейтрализуют по метиловому красному р-ром NaOH или H_2SO_4 до прибавления HCOOH. К 100 *мл* полученного р-ра добавляют 50 *мл* 6%-ного р-ра $NaJO_4$. После 10-минутной выдержки в темноте добавляют 10 *мл* 50%-ного р-ра пропиленгликоля и через 5 мин. 25 *мл* 15%-ного р-ра KJ и 50 *мл* ~0,1 н. р-ра $Na_2S_2O_3$. Через 10 мин. избыток последнего оттитровывают ~0,1 н. р-ром J_2. Контрольный опыт производят следующим образом: 50 *мл* р-ра $NaJO_4$ восстанавливают до $NaJO_3$ 10 *мл* р-ра пропиленгликоля. Через 5 мин. добавляют 100-*мл* аликвотную порцию р-ра I, 25 *мл* р-ра KJ и 50 *мл* р-ра $Na_2S_2O_3$. Через 10 мин. титруют стандартным р-ром J_2. Кол-во I (в %) вычисляют по ф-ле: $x = (B - S)\ N\ 9{,}209/W$, где B и S — кол-ва р-ра J_2 в *мл*, израсходованного на оба титрования; N — нормальность р-ра J_2; W — навеска в аликвотной порции. Б. Т.

43567. Открытие ароматических альдегидов при помощи пептона. Окума (ペプトンによる芳香族アルデヒドの検出法. 大熊誠一), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 9, 1155—1156 (япон.; рез. англ.)

При взаимодействии ароматич. альдегидов и их семикарбазонов и тиосемикарбазонов с пептоном (I) или триптофаном (II) в среде HCl развивается фиолетовая, голубая или зеленоватая окраска. Для микроопределения вышеназванных в-в к небольшому кол-ву пробы или ее спирт. р-ру добавляют ~10—20 *мг* I или 2 капли 1%-ного р-ра II и 0,5 *мл* конц. HCl и смесь нагревают 1—2 мин. на водяной бане. Определяемый минимум при использовании I соответствует 3 γ *п*-диметиламинобензальдегида. В. П.

43568. Полярографический метод определения альдегидов в этиловом спирте. Шульман М. С., Гаврикова О. Ф., Тр. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 5, 176—186

Содержание CH_2O, CH_3CHO и фурфурола (I) в этиловом спирте определяют полярографически на фоне NaOH, KOH и LiOH. Этиловый спирт разбавляют до конц-ии 50—70%, к 10 *мл* р-ра добавляют 1 *мл* 1 н. р-ра фона и полярографируют без удаления O_2. При определении CH_3CHO употребляют в качестве фона LiOH (полярографируют от 1,4 *в*); I определяют на фоне NH_4Cl, KOH, NaOH и LiOH (полярографируют от 1,0 *в*); CH_2O определяют на фоне NaOH, KOH или LiOH (полярографируют от 1,2 *в*). На фоне LiOH возможно определение CH_3CHO и I при совместном присутствии. Погрешность метода 0,0003% (абс.). В. П.

43569. Хроматография на бумаге альдегидов. Индовина, Де-Лео, Каммарата, Де-Кристофорис (Comportamento cromatografico su carta delle aldeidi. Indovina Renato, De Leo Erasmo, Cammarata Rosario, De Cristoforis Vincenzina), Ann. chimica, 1955, **45**, № 12, 1041—1044 (итал.)

Изучено хроматографирование высших альдегидов на бумаге ватман № 1, обработанной 2,5%-ным р-ром вазелина в эфире. После высушивания бумагу насыщают парами р-рителя, наносят 5—40 γ исследуемого альдегида или их смеси и хроматографируют при 22° восходящим способом. Р-ритель C_2H_5OH (96°)-H_2O-33%-ный NH_4OH (80 : 16 : 4). Для опрыскивания употребляют р-р 2,4-динитрофенилгидразина (0,25 *г* его растворяют в смеси 42 *мл* конц. HCl и 50 *мл* воды, нагревают и разбавляют до 250 *мл*) или фуксинсернистую к-ту (0,1%-ный р-р фуксина обесцвечивают SO_2). В последнем случае хроматограмму после высушивания погружают в р-р SO_2. R_f октилового альдегида 0,47, нонилового 0,28, децилового 0,23, ундецилового 0,05. Б. А.

43570. Роль серной кислоты при цветных реакциях органических соединений. Открытие монохлоруксусной кислоты и других соединений, отщепляющих формальдегид. Фейгль, Москович (The action of sulphuric acid in colour reactions of organic compounds. Detection of monochloroacetic acid and other compounds splitting off formaldehyde. Feigl F., Moscovici R.), Analyst, 1955, **80**, № 956, 803—806 (англ.)

Роль H_2SO_4 в цветных р-циях органич. соединений изучена на примере цветной р-ции $CH_2ClCOOH$ (**I**) с хромотроповой к-той (**II**), при которой H_2SO_4 ведет себя как донор H_2O, агент дегидратации и окисления. При гидролизе **I** при 170° в присутствии конц. H_2SO_4 происходит расщепление **I** с образованием H_2O и CH_2O. Для открытия **I** 1 каплю водн. р-ра **I** или кристаллик **I** выдерживают 30 мин. при 105°, обрабатывают 1—2 каплями конц. H_2SO_4 и добавляют твердую **II**; при выдержке при 170° развивается фиолетовая окраска. При анализе окрашенных образцов рекомендуется открывать CH_2O в газовой фазе, создавая контакт выделяющихся паров с конц. H_2SO_4, содержащей небольшое кол-во **II**. Открываемый минимум соответствует 5 γ **I**; предельное разбавление 1 : 10 000. Р-ция с конц. H_2SO_4 и **II** применима для идентификации других органич. соединений, которые в результате гидролиза водой отщепляют CH_2O. Селективность р-ции может быть повышена благодаря тому, что т-ра гидролиза зависит от природы анализируемого соединения. Гликолевая к-та (**III**) гидролизуется при 100°, открываемый минимум соответствует 1 γ **III**. Различие в т-рах гидролиза **I** и **III** служит основой для идентификации этих двух производных CH_3COOH. При нагревании с конц. H_2SO_4 отщепляют CH_2O соли гексаметилентетрамина, неосальварсан, миосальварсан, биламид, Na-соль сульфоксона и аминопирин, а также метиленовые эфиры *о*-фенолов (последние при 170—180°). Для идентификации 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-ты рекомендуется открывать CH_2O при помощи **II** в газовой фазе при нагревании 2,4-Д с конц. H_2SO_4 при 150° (2,4-Д гидролизуется до **III**). Т. Л.

43571. Определение циклопентадиена и малеинового ангидрида. Ангер (The determination of cyclopentadiene and maleic anhydride. Unger P.), Analyst, 1955, **80**, № 956, 820—824 (англ.)

Карбиновая к-та (*цис*-3,6-эндометилентетрагидрофталевая к-та), образующаяся при гидролизе продукта присоединения циклопентадиена (**I**) с малеиновым ангидридом (**II**), быстро и количественно реагирует с бромид-броматом в кислой среде с образованием дибромпроизводного. Для определения **I** навеску 0,6—0,7 *г* вводят в колбу с 40 *мл* р-ра **II** (профильтрованный 3%-ный р-р **II** в C_6H_6), перемешивают, выдерживают ~2 мин. при 18—20° и затем 10 мин. при 35°. Охлаждают, разбавляют C_6H_6 до 100 *мл*. 20 *мл* полученного р-ра разбавляют пентилацетатом до 50 *мл* и экстрагируют 3 порциями 2%-ного р-ра KOH (25, 10 и 10 *мл*). Объединенные экстракты подкисляют 15 *мл* 4 н. HCl и титруют 0,1 н. KBr-$KBrO_3$ до появления желтой окраски. Добавляют 0,2 *г* KJ и титруют выделившийся J_2 р-ром $Na_2S_2O_3$. 1*мл* 0,1 н. KBr-$KBrO_3$ эквивалентен 0,003305 *г* **I**. Степень влияния дициклопентадиена (**III**) пропорциональна его конц-ии; присутствие 25% **III** почти не мешает; при большей конц-ии **III** производят контрольный опыт. Для определения **II** навеску 0,18—0,21 *г* растворяют в 10 *мл* C_6H_6; прибавляют 10 *мл* р-ра **I** (деполимеризуют **III** и перегоняют при ~55°; дистиллат фильтруют и готовят 1,5%-ный р-р в C_6H_6; р-р хранят при 0° и периодически проверяют содержание **I**), нагревают 10 мин. при 35° в закрытой колбе, охлаждают, переносят в делительную воронку, добавляют 50 *мл* пентилацетата и далее ведут анализ, как описано выше. 1 *мл* 0,1 н. KBr-$KBrO_3$ эквивалентен 0,004902 *г* **II**. В обоих случаях анализ продолжается 30—40 мин.; погрешность не выше ± 0,3%. Т. Л.

43572. 2- и 3-монохлорксантгидрол как реактив для определения амидов. Цукамото, Идзити (アミド類試薬としての2-及び3-Monochloraxanthydrol. 塚本赳夫, 伊地知季隆), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 8, 1016—1018 (япон.; рез. англ.)

Из 2,4- и 2,5-дихлорбензойной к-ты через хлорксантон были приготовлены 2-(**I**) и 3-монохлорксантгидролы (**II**) и изучены их свойства как реактивов для определения амидов (амидов, сульфамидов, уретанов и замещ. барбитуровой к-ты). Установлено, что эти **I** и **II** реагируют с амидами не так легко, как ксантгидрол, но являются более устойчивыми; **I** и **II** применимы в качестве добавок к реактиву для открытия вышеназванных амидов. Определены т-ры плавления продуктов конденсации. В. П.

43573. Полярографическое определение виниловых соединений. Усами (ビニール化合物のポーラログラフによる定量. 宇佐美四郎), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 7, 424—426 (япон.; рез. англ.)

Исследовано полярографич. определение некоторых виниловых соединений при применении в качестве фона ионов тетраметиламмония (**I**) $[(CH_3)_4N^+]$ и тетрабутиламмония $[(C_4H_9)_4N^+]$. Виниловые эфиры, напр. винилацетат, -бутилат и -бензоат, определяют по волне ацетальдегида, образующегося при гидролизе с гидратом окиси **I** в качестве фона. $E_{1/2}$ α-метилстирола, стирола, акрилонитрила и метилметакрилата равны соответственно — 2,50; —2,42; —2,14 и —2,06 *в* (нас. к. э.); указанные соединения определяют количественно. Измеренные значения $E_{1/2}$ сравнены с значениями *e*, рассчитанными по теории сополимеризации Прайса и Альфри. Б. Ш.

43574. Определение тетраэтилсвинца в бензине методом поглощения X-лучей. Ферро, Галотто (Metodo per la determinazione del piombo tetraetile nelle benzine con assorbimento di raggi X. Ferro Andrea, Calotto Claudio P.), Ann. chimica, 1955, **45**, № 12, 1234—1243 (итал.)

Описан метод определения тетраэтилсвинца (**I**) в бензине, основанный на измерении поглощения X-лучей подуровня L_{III}. Для измерения применен аппарат Дженерал Электрик XRD3. Содержание **I** определяют

по калибровочной кривой, построенной по образцам бензина с известным содержанием I. Продолжительность определения ∼ 30 мин. Погрешность ∼2%. Б. А.

43575. **Рентгено-флуоресцентный метод определения тетраэтилсвинца в бензине. Л а м, Н е б ы л ь с к и й, К и ф е р** (Determination of tetraethyllead in gasoline by X-ray fluorescence. L a m b F r a n c e s W., N i e b y l s k i L e o n a r d M., K i e f e r E d w a r d W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 1, 129—132 (англ.)

Метод основан на облучении исследуемого образца пучком рентгеновских лучей определенной интенсивности, достаточной для возбуждения флуоресценции. Кювету емк. 40 *мл* с окошком, расположенным под ∠45° к первичному излучению, охлаждают водой с т-рой 20 ± 1°. Интенсивность флуоресценции регистрируют спектрометром XRD-3 с приставкой. Линию L_α Pb при 1,17 A возбуждают сплошным спектром с помощью W-антикатода. При данной длине волны получены примерно одинаковые коэфф. линейного поглощения $Pb(C_2H_5)_4$ (I), антидетонатора для автомобильного бензина ($I + 1,2\text{-}C_2H_4Cl_2 + 1,2\text{-}C_2H_4Br_2$), антидетонатора для авиационного бензина ($I + 1,2\text{-}C_2H_4Br_2$) и смесей углеводородов C_6H_6 и изооктана (II) с антидетонатором при одинаковой конц-ии I (до 0,66 *мл/л*). Сделан вывод, что содержание I можно определять с помощью одной и той же аналитич. кривой, независимо от наличия (или отсутствия) в смеси других компонентов, антидетонатора или изменения соотношения Pb : Cl (Br). С увеличением соотношения C : H поглощение углеводорода возрастает, а интенсивность излучения линии L_α Pb соответственно уменьшается. В стандартных условиях для одного и того же уровня интенсивности характерно соотношение плотностей II : толуол 1,241 и среднее соотношение конц-ий I в толуоле и II, равное 1,133. Для определения пользуются фактором плотности, вычисляемым по ф-ле: $[(d_s/d_{iso}) - 1] \times [(1,133 - 1)/(1,241 - 1)] + 1 = D_F$, где d_s и d_{iso} — соответственно плотность образца и II при 15,5°. Продолжительность определения 5—10 мин., погрешность 0,76%; влияние S и P незначительно. Л. Ч.

43576. **Кондуктометрическое определение фенольных групп в смесях выделенных лигнинов. С а р к а н е н, Ш ю р х** (Conductometric determination of phenolic groups in mixtures such as isolated lignins. S a r k a n e n K y o s t i, S c h u e r c h C o n r a d), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1245—1250 (англ.)

Навеску лигнина, соответствующую конечной конц-ии фенольных групп 0,04—0,06 *экв/л*, помещают в ячейку для титрования (±20°), растворяют в 5 *мл* ацетона, добавляют 10 *мл* 96%-ного C_2H_5OH (I) и 15 *мл* воды (по каплям при перемешивании). Через систему пропускают ∼500 *мл* N_2 и титруют 2,5 н. LiOH (порциями по 0,1 *мл*) и после перемешивания измеряют электропроводность. В качестве р-рителей рекомендуются низшие спирты и ацетон в смеси с водой. Оптимальная продолжительность титрования 10 мин. Некоторые фенолы характеризуются пониженной кислотностью и, вследствие этого, титруются неполностью. Метод проверяли на образцах различных природных лигнинов. Для сравнения применяли спектрофотометрич. метод. Навеску (100—200 *мг*) растворяли в 0,5 н. NaOH и разбавляли 0,5 н. NaOH до 100 *мл*. Аликвотную порцию 2 *мл* разбавляли 20%-ным р-ром I до 50 *мл* (pH ∼12,3); другую аликвотную порцию 2 *мл* разбавляли 0,5 н. NaOH (в 20%-ном I) до 100 *мл*. Установлено, что в области, характерной для фенолов с сопряженными двойными связями, максимумы отсутствуют и эти фенолы полностью ионизированы при pH 12,3. Небольшие максимумы (λ∼300 *мμ*) в фенолах с несопряженными двойными связями объясняются неполной ионизацией фенольных групп. Сделанные выводы соответствуют результатам кондуктометрич. титрования. Л. Ч.

43577. **Определение фенольных веществ: применение стабилизированного *п*-аминодиэтиланилина. К а м б е р** (Estimation of phenolic substances: use of stabilized *p*-aminodiethylaniline. C a m b e r B.), Nature, 1955, **175**, № 4468, 1085 (англ.)

Метод, предложенный ранее для определения салицилоилгидразонов по интенсивности окраски индоанилина (I), получаемого при взаимодействии гидразона с *п*-аминодиэтиланилином (II) (РЖХимБх, 1956, 9382), применен для определения фенолов (III); используемая в качестве окислителя HJO_4 заменена $K_3[Fe(CN)_6]$. К р-ру 1—108 *мл* III прибавляют 0,4 *мл* 0,1%-ного р-ра стабилизированного SO_2 II, 0,5 *мл* 0,33%-ного р-ра $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0,5 *мл* 5%-ного р-ра $K_2B_4O_7$ и фотометрируют. При < 1 γ III рекомендуется экстрагировать I *н*-C_4H_9OH или $CHCl_3$. Из полученного экстракта отгоняют часть р-рителя. Кроме HJO_4 и $K_3[Fe(CN)_6]$, в качестве окислителя можно употреблять $AgNO_3$ и $HgCl_2$. При определении описанным методом III, выделенного из фосфатаз сыворотки, окраска р-ра I стабильна несколько суток; осаждение белков не необходимо. Т. Л.

43578. **Адсорбция полярных молекул линейными полиамидами. II. Хроматографическое разделение изомерных фенолов. К а р е л л и, Л и к у о р и, М е л е, Р и п а м о н т и** (Assorbimento di molecole polari da parta di poliammidi lineari. II. Separazione cromatografica di fenoli isomeri. C a r e l l i V., L i q u o r i A. M., M e l e A., R i p a m o n t i A.), Chimica e industiria, 1955, **37**, № 12, 960—965 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Новый метод хроматографии основан на адсорбции полярных в-в линейными полиамидами. В качестве адсорбента применен полигексаметиленадипамид (I). 10%-ный р-р I в 95%-ной HCOOH осаждают при взбалтывании 50%-ным водн. спиртом, отфильтровывают и промывают водой до исчезновения кислой р-ции. Полученный мелкий порошок высушивают в вакууме при 50—60°. Применяют аппаратуру описанного ранее типа (Tiselius A., Claesson S., Arkiv Kemi Min. Geol., 1942, **B 15**, № 18). Описанным методом разделены *о*-, *м*- и *п*-крезолы и 1,2,6-, 1,2,5- и 1,3,5-ксиленолы в форме 0,5%-ного р-ра в циклогексане. Приведена теория метода. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 12556. Б. А.

43579. **Изучение метода экстрагирования полифенольных соединений некоторых представителей семейства виноградных. А м ь е л ь, Д ю п ю и, Н о р ц** (Contribution à l'étude d'une méthode d'extraction des composés polyphénoliques de certaines ampélidées. A m i e l J e a n, D u p u y P i e r r e, N o r t z M a u r i c e), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 7, 780—782 (франц.)

Для определения окрашенных полифенольных соединений в винах 500 *мл* вина концентрировали в вакууме при т-ре < 40° в слегка восстановительной атмосфере до 150 *мл* и разбавляли до 700 *мл* спиртом (95°). При этом часть солей и пектиновые в-ва переходили в осадок. После декантации и фильтрования pH р-ра доводили при помощи NH_4OH до 9 и добавляли р-р 45 *г* $Pb(CH_3COO)_2$ в 100 *мл* спирта (95°). Для нейтр-ции образующейся CH_3COOH добавляли NH_4OH (р-р над осадком должен быть бесцветным или зеленоватым). Осадок отделяли центрифугированием, диспергировали в спирте и снова центрифугировали для удаления следов маточного р-ра. Добавляли

спирт для получения полужидкой пасты и разрушали красочный лак, добавляя по каплям спирт. р-р HCl. Если в р-ре присутствовали антоцианы, то в конце р-ции разрушения лака наблюдалась красная окраска. В присутствии только флавонов р-цию вели до pH ~ 6 (индикаторная бумажка). После фильтрации получали спиртовой, слегка подкисленный р-р полифенольных красящих в-в, обладающий стабильностью и дающий воспроизводимые хроматограммы. При опытах с листьями и плодами винограда к 150 *г* исследуемого материала добавляли 50 *г* песка и смесь растирали в ступке. Пасту диспергировали в 500 *мл* спирта, через 24 часа фильтровали и вели определение, как указано выше. Полученные результаты совпадают с данными Риберо-Гейона (РЖХим 1956, 17942) для антоцианов. М. П.

43580. О цветной реакции между ацетоном и эфирами β-нафтола. II. Изучение экспериментальных условий. Ромен, Кланe, Менар (Sur la réaction colorée entre l'acétone et les esters du naphtol β.II. Etude des conditions expérimentales. Romain Pierre, Clanet Frank, Mesnard Pierre), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1954, **92**, № 4, 186—202 (франц.)

Изучено влияние различных физ.-хим. факторов на цветную р-цию между ацетоном (**I**) и эфирами β-нафтола в щел. среде. Исследование растворимости бензонафтола (**II**) показало целесообразность применения смеси из 20 *мл* воды с 80 *мл* **I**, которая растворяет $\sim$1 *г* **II**. pH измеряли с помощью прибора Кере, а скорость р-ции — с помощью фотометра Доньона. В безводн. среде возникает розовато-синяя окраска, с увеличением кол-ва воды окраска постепенно переходит в фиолетово-красную. Максим. оптич. плотность р-ра имеет место при 530 *mμ*. Р-ция ускоряется с увеличением конц-ии KOH. Так как скорость р-ции уменьшается с уменьшением конц-ии **II**, измерения в случае малых кол-в **II** можно вести при повышенной т-ре. Со временем красная окраска необратимо переходит в желтую через оранжевую. В более щел. р-ре этот процесс происходит быстрее. Изменение окраски сопровождается уменьшением pH среды. Аналогичное явление наблюдается при подкислении р-ра HCl. При вторичном подщелачивании окраска переходит через те же цвета в фиолетовую при pH 8,5—9. Если перед прибавлением щелочи добавить альдегид, окраска не развивается; после прибавления альдегида к р-ру, окрашенному в фиолетово-красный цвет, окраска изменяется, но добавление щелочи восстанавливает фиолетовую окраску. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 34422. П. З.

43581. Определение дильдрина и ДДТ в смесях методом инфракрасной спектрофотометрии. Поллард, Солтман, Инь (Infrared determination of dieldrin and DDT in mixtures. Pollard Glenn E., Saltman William M., Yin Peter), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, **38**, № 2, 478—482 (англ.)

Предложен быстрый, точный и специфич. для каждого компонента метод анализа инсектицида в форме р-ра в CS_2 на спектрофотометре Перкина — Эльмера, модель 12-С. Дильдрин (**I**) определяют по полосе поглощения при 10,96 μ, ДДТ (**II**) — при 14,06 μ. Поглощение **I** и **II** удовлетворяет ур-ниям $A_2 = K_1^1C_1 + K_1^2C_2$; $A_2 = K_2^1C_1 + K_2^2C_2$, где A_1 и A_2 — поглощение, соответственно, при 10,96 и 14,06 μ, K_1^1 и K_2^1 — уд. поглощение **I** и **II** при 10,96 μ, K_2^1 и K_2^2 — уд. поглощение **I** и **II** при 14,06 μ, C_1 и C_2 — конц-ии **I** и **II** (в вес. %). Решением этих ур-ний получены соотношения: $C_1 = F_1^1A_1 + F_1^2A_2$; $C_2 = F_2^1A_1 + F_2^2A_2$, где F — константа. Для отделения **I** и **II** от примесей пользуются хроматографич. колонкой (длиной 300 *мм*, внешним диам. 20 *мм*) с 5,5 *г* целита. Вносят навеску исследуемого в-ва, содержащего $\sim$10 *г* инсектицидов и приливают порциями по 50 *мл* CS_2 с добавкой 5 об. % ацетона до объема вытекающего р-ра 150 *мл*. Вытекающий р-р выпаривают досуха, сушат остаток 15 мин. при 75°, охлаждают, растворяют в CS_2 и р-р разбавляют CS_2 до 100 *мл*. Кол-во **I** вычисляют, умножая C_1 на 1,175 (фактор, характеризующий содержание чистого препарата в **I**). Воспроизводимость результатов соответствует $\pm$0,10% для **I** и $\pm$0,34% для **II**. М. Д.

43582. Разработка кинетического метода определения γ-изомера ГХЦГ в дустах и обогащенных препаратах. Шогам С. М., Фенькова Е. И., Сб. работ науч. ин-та по удобр. и инсектофунгицидам, 1955, № 156, 30—36

Для устранения невоспроизводимости результатов, получаемых при определении γ-изомера по ранее описанному методу (La Clair, Analyt. Chem., 1948, **20**, № 3, 241), предложен следующий способ: определенные кол-ва очищенного от CO_2 спирт. р-ра щелочи, эквивалентные 10 *мл* 1 н. р-ра, вносят в пробирки и помещают их на 2 часа в ледяную баню одновременно с колбами, содержащими спирт. р-ры навесок (растворение образцов, содержащих 0,1 *г* суммы изомеров ГХЦГ, продолжается 15—20 мин. при слабом кипячении спирта); вносят щелочь в колбы и первую пробу (выдерживаемую в ледяной бане 15 мин.) непрерывно встряхивают 8—10 мин. после внесения щелочи и периодически до 15 мин.; вторую пробу (выдерживаемую в ледяной бане 50 мин.) периодичски встряхивают 50 мин. Определяют Cl^- по Фольгарду и содержание γ-изомера (в%) находят по ф-ле: $x = 25{,}3/(a-b) - 14{,}6$, где a — кол-во 0,1 н. р-ра $AgNO_3$ (в *мл*), затраченное на вторую пробу; b — то же на первую пробу. Воспроизводимость результатов $\pm$0,05 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$. Отклонение результатов от данных хроматографич. метода $\leqslant 1$% для технич. продуктов, 0,5—2,5% для обогащенных продуктов и 0,1—0,15% для дустов. А. З.

43583. Полярография ртутьацетатафенила. Кадзимура, Ямамото (酢酸フエニール水銀のポーラログラフイー. 梶村工, 山本茂), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 3, 152—156 (япон.; рез. англ.)

Существующие методы определения степени чистоты бактерицидных препаратов на основе ртутьацетатафенила (метод осаждения, метод испарени ι, объемные методы и метод с дитизоном) обладают различными недостатками. Для ускорения и упрощения анализов применен полярографич. метод. Принцип метода и точность его результатов обсуждены на основе данных статистич. анализа и установлено, что полярографич. метод применим для производственного контроля анализов. В. П.

43584. Хроматография полупродуктов синтеза красителей. Хроматография на бумаге нафтиламиносульфокислот и нафтолсульфокислот. Латинак (Chromatographie von Farbstoffzwischenprodukten. Die Papierchromatographie der Naphthylaminsulfon- und Naphtholsulfonsauren. Latinak J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 6, 1371—1379 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1955, 40462, 40463.

43585. Хроматография промежуточных продуктов при производстве красителей. III. Идентификация и разделение антрахинонсульфоновых кислот при помощи бумажной хроматографии. Вечержа М., Гаспарич И., Борецкий И., Сб. чехосл.

хим. работ, 1955, **20**, № 6, 1380—1383 (рез. нем.) См. РЖХим, 1956, 26030.

43586. **Применение хроматографии на бумаге для анализа красителей. Кацпржак, Ольшевский** (Chromatografia bibułowa w zastosowaniu do analizy barwników. Kacprzak F., Olszewski Z.), Przem. chem., 1955, **11**, № 12, 677—679 (польск.)

Предложено применять для хроматографич. анализа кислотных и кислотно-хромовых красителей и красочных лаков в качестве р-рителей 80%-ный р-р CH_3OH (I), 80%-ный р-р C_2H_5OH (II), 60%-ный р-р гликоля или 80%-ный р-р изомасляной к-ты. Для хроматографич. анализа основных красителей применяют I или II, а в случае субстантивных красителей — смеси пиридин (III)-CH_3OH-H_2O (60 : 35 : 5) или III-C_2H_5OH-H_2O (60 : 35 : 5), или III-II (60 : 40). Н. Т.

43587. **Изучение продуктов конденсации меламина с формальдегидом. I. Анализ продуктов методом хроматографии на бумаге. II. Изучение первичного реакционного процесса методом хроматографии на бумаге. Коэда** (メラミンとホルムアルデヒドとの縮合物に關する研究. 第1報ペーパークロマトグラフィによる縮合物の組成分析.第2報.ペーパークロマトグラフィによる初期反應過程の研究. 小枝幾久雄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 5, 571—574, 575—578 (япон.)

I. Раствор 0,5—8,0 молей CH_2O и 1 моля меламина (I) в воде, подщелоченной NaOH до pH 9, нагревают 10—15 мин. при 70°, выливают в 2—3-кратный объем CH_3OH и получают кристаллич. метилолмеламин (II) (смесь оксиметильных производных, содержащих 1—6 групп CH_2HO). I и II разделены хроматографией на бумаге (р-ритель C_4H_9OH-C_2H_5OH-H_2O, 4 : 1 : 2; для опрыскивания применен реактив Толленса). При р-ции I с 8 молями CH_2O единственным продуктом р-ции является гексаметилолмеламин; в остальных случаях выделена смесь от моно- до гексапроизводных. При использовании 0,5 и 1 моля CH_2O получен также I.

II. 31,5 *г* меламина (I) обрабатывают 67 *г* 37%-ного р-ра CH_2O и 14 *г* воды при pH 9, нагревают 10 мин. до 70°; в отдельных порциях реакционной смеси, отбираемых через интервалы в несколько минут методом хроматографии на бумаге, обнаружен монометилолмеламин. Другие метилолмеламины (II), вплоть до гексапроизводного, образуются через 5 мин. При р-ции в более разб. р-ре кол-во связанного CH_2O ниже, чем в конц. р-ре. Изучение процесса диссоциации II (0,033 *моль/ л*) показало, что при введении в р-цию 1—5 молей CH_2O диссоциировано 60% общего кол-ва CH_2O.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 10318. Koji Nakanishi.

43588. **Кулометрическое определение пантокаина путем электрохимического окисления бромом. Калиновский** (Kulometryczne oznaczanie pantokainy za pomoca elektrochemicznego utleniania bromem. Kalinoswki K.), Przem. chem., 1955, **11**, № 12, 710—711 (польск.; рез. русс., англ.)

Предложен метод кулометрич. микроопределения пантокаина, основанный на р-ции образования дибромпроизводного $C_4H_9NHC_6H_4COOCH_2CH_2N(CH_3)_2 + 2Br_2 = 2HBr + C_4H_9NHC_6H_2Br_2COOCH_2CH_2N(CH_3)_2$. Для определения использован небольшой электролизер (диам. 45 *мм*, высота 120 *мм*) с электромешалкой и спец. катодный генераторный Pt-электрод. 0,1—0,2 *г* пробы растворяют в 500 *мл* воды и к 5 *мл* р-ра прибавляют 10 *мл* 30%-ного р-ра KBr, 10 *мл* 15%-ного р-ра H_2SO_4 и 5 *мл* воды. Электролиз производят с применением анодной батареи 120 *в* при 18° и при плотности тока на аноде 4 *ма/см²* (сила тока 5,7 *ма*). Избыток Br_2 определяют микроамперметром типа 532/90 с применением двух Pt-электродов (напряжение 0,3 *в*). Н. Т.

43589. **Весовое определение 2-бензил-4,5-имидазолина (диваскола). Блажек, Стейскал** (Važkové stanoveni 2-benzyl 4,5-imidazolinu (divascolu). Blažek Josef, Stejskal Zdeněk), Českosl. farmac., 1955, **4**, № 10, 506—508 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Метод основан на осаждении 2-бензил-4,5-имидазолина (I) солью Рейнеке (II) или кремневольфрамовой к-той (III). В первом случае р-р I для инъекций (~100 *мг* I) разбавляют до 20 *мл* и прибавляют 15—20 *мл* 2%-ного р-ра II. После 30 мин. выдержки во льду р-р фильтруют через стеклянный фильтр G4, осадок промывают 0,006%-ным р-ром II и высушивают при 100° в течение 2 час. 1 моль II осаждает 1 моль I. Погрешность метода 0,5%. Во втором случае р-р I (~ 50 *мг* I) разбавляют до 20 *мл*, нагревают до 70° и прибавляют 1 *мл* 37%-ной HCl и 10 *мл* 10%-ного р-ра III. Осадок отфильтровывают через фильтр G 4, промывают 20 *мл* воды, высушивают при 100° и взвешивают. 1 моль III осаждает 4 моля I. Погрешность метода 2,5%. Н. Т.

43590. **Определение содержания Т-кислоты в Аш-кислоте люминесцентным хроматографическим методом. Васкевич Д. Н.**, Хим. пром-сть, 1955, № 7, 44—46

Разработан люминесцентный метод определения Т-к-ты (I) и Аш-к-ты (II), основанный на различии в степени люминесценции I и II; в УФ-свете II люминесцирует фиолетовым цветом с голубым оттенком, I — желтым. Смесь разделяют в колонке Al_2O_3. Люминесценцию наблюдают в аппарате Л-80, снабженном лампой ПРК-4 и светофильтром УФС-3, пропускающим только УФ-излучение с максимумом в области 340—360 *mμ*. Точность и чувствительность наблюдения увеличиваются при рассматривании пробирок с образцами сверху. Открываемый минимум II соответствует 0,1 γ в 10 *мл* (предельное разбавление $1 : 10^8$), I — 0,3 γ в 10 *мл* (предельное разбавление $1 : 3,3 \cdot 10^7$). Значения pH р-ров мало изменяются в области конц-ий до 10 γ/*мл*. Для быстрого приближенного определения состава смеси цвет р-ра при облучении УФ-светом сравнивают с цветом серии эталонов; с увеличением содержания I цвет эталонов изменяется от фиолетового с голубым оттенком до желтого; особенно удобно определять примесь II в I, но не наоборот; в последнем случае анализ основан на различной адсорбции этих в-в на колонке Al_2O_3 (диам. 3 *мм*, длиной 110 *мм*). В УФ-свете отчетливо видны верхняя фиолетово-голубая зона II и нижняя желтая зона I; люминесценция хорошо видима только при конц-ии р-ров ⩾ 10—20 γ/*мл*. Для разделения употребляют 0,3—0,5 *мл* р-ра; вымывают ~4-кратным кол-вом воды. Установлено, что при хроматографич. разделении смеси I и II количественно вымывается только I. Выделенный р-р I разбавляют до 10 *мл*, аликвотную порцию разбавляют до 10 *мл* и сравнивают со шкалой эталонов; погрешность составляет 1—2 γ. Б. Ш.

43591. **Применение микрокристаллографического метода для обнаружения некоторых производных никотиновой кислоты в лекарственных препаратах. Маргасинский, Рафаловская** (Zastosowanie metody mikrokrystalograficznej do wykrywania niektórych pochodnych kwasu nikotynowego w środkach leczniczych. Margasiński Z., Rafałowska H.), Przem. chem., 1955, **11**, № 12, 700—702 (польск.; рез. русс., англ.)

Для обнаружения производных никотиновой к-ты (I) предложено производить микрокристаллографич. исследования комплексных соединений производных I с солями Cu, Hg и Bi. 1 каплю 4%-ного р-ра исследуемого в-ва смешивают с 1 каплей 1%-ного р-ра $CuSO_4$

и 1 каплей 0,1 н. NH_4SCN. Диэтиламид I (II) образует через 30 мин. зеленые игольчатые кристаллы (собранные в снопы), оксиметиламид I (III) —синие кристаллы в виде пластинок, а амид I (IV) — зеленые различной формы иглы. II образует в кислой среде с реактивом Майера (1 *г* $HgCl_2$ и 4 *г* KJ в 100 *мл* р-ра) бесцветные игольчатые кристаллы. III и IV осадков не образуют. Одна капля р-ра II, смешанная с 2 каплями 10%-ного р-ра HCl и 1 каплей реактива Драгендорффа (р-р 8 *г* основного нитрата Bi в 20 *г* HNO_3 уд. в. 1,18 прибавляют к конц. р-ру 27,2 *г* KJ и разбавляют до 100 *мл*), образует после нагревания на водяной бане красно-оранжевые иглы. Аналогично III образует пластинки (в виде крестов или звездочек), а IV — иглы или ромбоидные пластинки. Анализом установлено, что комплексное соединение II отвечает ф-ле $Cu[C_5H_4NCON \cdot (C_2H_5)_2]_2 (SCN)_2$. Н. Т.

43592. Колориметрическое определение эритромицина при помощи метилсульфата. П е з е (Dosage colorimetrique de l'érythromycine à l'aide de sulfate de méthyle. P e s e z M a u r i c e), Ann. pharmac. franç., 1955, **13**, № 7-8, 513—516 (франц.)

При прибавлении метилсульфата (I) к р-ру эритромицина (II) в этилметилкетоне (III) развивается желтая окраска ($\lambda_{максим} \sim 4800$ A), максим. интенсивность которой достигается через 1 час. При 50—300 γ II (или его этилкарбоната) закон Бера выполняется. К 2 *мл* р-ра II в III прибавляют 8 *мл* II, перемешивают и выдерживают 1 час при 18—20°. Сходимость результатов определения II в таблетках по описанному и биохим. методам удовлетворительная. Б. М.

43593. Осциллополярографическое определение степени чистоты лобелина. Д у ш и н с к и й (Oscilograficko-polarografické zistenie čistoty lobelinu. D u š i n s k ý G a b r i e l), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 9, 556—558 (словац.; рез. русс., нем.)

Приведены осциллополярограммы лобелина (I) $dV/dt - V$, снятые на поляроскопе 524 Кржижика с донной Hg и капельным Hg-электродом (период капания 6 сек.). Полярограммы снимали приставкой «Флексарет» на пленках «Ультрапан» 21° DIN. В присутствии ацетофенона (образующегося при разложении I) в слабокислой среде наблюдается, кроме зубца, характерного для I, второй специфич. зубец. В 5 *мл* цитратного буферного р-ра по Мак-Ильвэйну (pH 6,2—6,6) в присутствии 0,02 *г* I можно определить $\geqslant 50\ \gamma$ ацетофенона. Н. Т.

43594. Анализ люми-алкалоидов спорыньи. П ё м (Zur Analytik von Lumi-Mutterkornalkaloiden. P ö h m M.), Microchim. acta, 1955, № 5—6, 1016—1018 (нем.; рез. англ., франц.)

Люми-эрготамин I и люми-эрготамин II, образующиеся при действии света на эрготамин (РЖХим, 1956, 16222), образуют с *n*-диметиламинобензальдегидом соли, р-ры которых имеют одинаковые спектры поглощения. Лизергиновая к-та имеет четкий минимум поглощения при 586 *мμ*, а люми-лизергиновая к-та характеризуется максимумом поглощения при этой же длине волны. Для идентификации алкалоидов спорыньи предложено измерять спектр поглощения при 500—700 *мμ*. Сглаживание минимума при 586 *мμ* указывает на присутствие люми-алкалоидов. Последние обнаружены в продажн. окрашен. препаратах технич. алкалоидов методом хроматографии на бумаге. Н. П.

43595. Открытие некоторых стимуляторов нервной системы. (II). Цветная реакция 1-фенил-2-диметиламинопропана и третичных аминов. О к у м а (1-Phenyl-2di-methylaminopropane 及び三級アミン類の呈色反應について. 覺せいアミン劑の檢出法. 第2報. 大熊誠一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 9, 1124—1128 (япон.; рез. англ).

При добавлении третичных аминов к р-ру лимонной, аконитовой и малоновой к-т в $(CH_3CO)_2O$ и нагревании развивается красная, фиолетовая или голубая окраска; в присутствии других органич. к-т окраска не развивается. Описанная р-ция является наиболее чувствительной цветной р-цией, свойственной алифатич., алициклич., жирно-ароматич. и ароматич. третичным аминам. К небольшому кол-ву третичного амина (водн. р-р после подкисления HCl выпаривают досуха) или к 1 капле спирт. р-ра добавляют 0,5 *мл* 2%-ного р-ра лимонной к-ты в $(CH_3CO)_2O$; при нагревании смеси на водяной бане развивается окраска от красной до пурпурной. Параллельно ведут контрольный опыт. Положительную р-цию дают также соли органич. и неорганич. к-т щел. и щел.-зем. металлов; соли других металлов дают отрицательную р-цию. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 10171. В. П.

43596. Определение незначительных количеств алкалоидов с помощью раствора тетраиодовисмутиата калия. Сообщение 3. П ё т к е, Т р а б е р т (Die Bestimmung geringer Alkaloidmengen mit Hilfe von Kaliumjodowismutatlösung. 3. Mitteilung. P o e t h k e W., T r a b e r t H.), Pharmaz. Zentralhalle, 1955, **94**, № 11, 432—439 (нем.)

Ранее описанный метод определения алкалоидов использован для анализа различных препаратов, содержащих стрихнин и атропин (р-ры для инъекций, таблетки), а также для определения атропина в глазных мазях и для анализа экстракта порошков и таблеток белладоны. Описанным методом определяют содержание стрихнина в пшенице. Описаны предварительные операции, необходимые для анализа вышеуказанных препаратов. При использовании небольших навесок получены хорошие результаты. Сообщение 2, РЖХим, 1956, 7187. Н. П.

43597 К. Качественный органический анализ и научный метод. М а к - Г у к и н (Qualitative organic snalysis and scientific method. M c G o o k i n A l e x a n d e r. London, Chapman and Hall, 1955, VII + 155 p., ill. 15 sh.) (англ.)

См. также: Хроматография 13150Бх, 13154Бх, 13414Бх. Др. вопр. 44749; 13145Бх, 13170Бх, 13190Бх. 13195Бх, 13208Бх, 13211Бх, 13216Бх, 13218Бх, 13236Бх.

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

43598. Новинки оборудования для аналитических лабораторий. Х а у з е н (Nouveautés à l'usage des laboratoires d'analyse. H a u s e n J o s e f), Chim. analyt., 1955, **37**, № 8, 268—272 (франц.)

Обзор оборудования, представленного на 11-й европейской выставке хим. аппаратуры в Франкфурте-на-Майне в мае 1955 г. Б. А.

43599. Распределение изодоз кобальтового источника, активностью 1100 *кюри*. Ф е д о р у к, Д ж о н с, У о т с о н (Isodose distributions for a

1,100-curie cobalt [60] unit. Fedoruk S. O., Johns H. E., Watson T. A.), Radiology, 1953, **60,** № 3, 348—354 (англ.)

Изучено распределение глубинной дозы в водяном фантоме при облучении γ-лучами Co^{60}. Источник излучения представлял собой пластинку диам. 2,54 и толщиной 1,25 *см*. Пучок γ-лучей диафрагмировался Pb-коллиматором с прямоугольным отверстием от 4 × 4 до 15 × 15 *см*. Мощность дозы замерялась ионизационной камерой диам. 3 и высотой 10 *мм*. Результаты измерений представлены в виде кривых изодоз. Найдено, что распределение глубинных доз для γ-лучей Co^{60} такое же, как и для рентгеновских лучей с энергией 3 *Мэв*. Л. Б.

43600. **Новые физические методы исследования в области макромолекул. Пиганьоль** (Nouvelles méthodes physiques de recherches dans le domaine des macromolécules. Piganiol), Ind. plast. mod., 1955, **7,** № 4, 39—42 (франц.)

Кратко описаны приборы: 1) эфиметр — для одновременного измерения модулей упругости и внутреннего трения при различных т-рах и частотах; 2) консистометр — для изучения вязкости и консистенции тестообразных в-в. Дана краткая характеристика принципа тонометрии — термодинамич. метода измерения массы молекул,— и микрокалориметрии, пригодной для изучения теплоты разбавления и осаждения высокомолекулярных полимеров, термич. явлений при возвращении деформированного в-ва в первоначальное положение и т. п. Начало см. РЖХим, 1956, 16277. В. М.

43601. **Использование призменного спектрографа, соединенного с интерферометром, для регистрации тонкой структуры линии комбинационного рассеяния $GeCl_4$. Дюпера** (Sur l'utilisation d'une association interféromètre-srectromètre à prismes pour l'enregistrement de la structure d'une raie Raman de vibration de $GeCl_4$. Dupeyrat René), C. r. Acad. sci., 1955, **241,** № 15, 932—935 (франц.)

Детально рассмотрены условия работы призменного спектрографа, соединенного с интерферометром. На осуществленной автором установке зарегистрирована тонкая структура линии 396 $см^{-1}$ полносимметричного колебания молекул $GeCl_4$. Расстояние между пластинами интерферометра 0,4 *мм*, ширина выделенной спектральной области $12{\cdot}5^{-1}$. Изменение порядка интерференции достигалось вариацией давления газа (CF_2Cl_2) от 0 до 1 *атм* в камере интерферометра. Продолжительность экспозиции 4 часа, источник возбуждения спектра — мощная (3 *квт*) Hg-лампа низкого давления. Я. Б.

43602. **Использование интерферометра Фабри — Перо для измерения волнового числа в инфракрасной области. Яффе** (Concerning the use of the Fabry—Perot interferometer for wave-number measurement in the infrared. Jaffe Joseph H.), J. Opt. Soc. America, 1953, **43,** № 12, 1170—1173 (англ.)

Показано, что видимость колец «равного наклона» всегда меньше величины $F/(F+2)$, где $F=4R/(1+R)^2$ и R — отражательная способность пластин интерферометра. Наилучшая видимость колец реализуется в случае, когда интерферометр помещен в коллимированный пучок света. Видимость ухудшается, когда увеличивается число колец, одновременно пропускаемых щелью. Даны кривые зависимости видимости колец от числа колец, одновременно пропускаемых щелью. А. Б.-З.

43603. **Калиброванные пробирки для спектрофотометра Бекмана. Солцман** (Matched test tubes in the Beckman DU spectrophotometer. Saltzman Bernard E.), Analyt. Chem., 1955, **27,** № 7, 1207—1208 (англ.)

Рекомендуется применять вместо фотометрич. кювет калиброванные пробирки (КП) размером 22 × 175 *мм*, рассчитанные на 10 *мл* р-ра и имеющие длину оптич. пути 2 *см*. КП в спектрофотометре Бекмана, модель DU, устанавливаются в спец. держателе. Подробно описана техника отбора и калибровки пробирок. Описанные КП пригодны для любых колориметрич. анализов. А. Г.

43604. **Печь для получения оптического спектра радиоактивных элементов. Бови** (A furnace for obtaining optical spectra of radioactive elements. Bovey L. F. H.), J. Scient. Instrum., 1955, **32,** № 10, 376—378 (англ.)

Описана вакуумная печь типа Кинга (King A. S., Trans. Elektrochem. Soc., 1946, **89,** 301) для получения абсорбционных и эмиссионных спектров. При мощности 17 *квт* достигнута т-ра 2500°. Выпуск излучения производится через кварцевое окно диам. ~76 *мм*. Применена система тепловых Та-экранов. Использованы три вида источников излучения: в области 4000—6000 А — лампа накаливания (12*в*, 48 *вт*), для более длинных волн — угольная дуга, в УФ-области — дуга с высоким давлением Ar. Абсорбционные спектры получались за 30 сек., эмиссионные — за несколько мин. Приведены эмиссионные и абсорбционные спектры Pu, а также дуговой и эмиссионный спектр U. А. Б.-З.

43605. **Электронноуправляемая установка для спектрального анализа, генерирующая низковольтную искру — прерывистую дугу и дугу постоянного тока. Бардоц** (Elektronikus vezérlésű, kisfeszültségű szikra-, szaggatottív- és egyenáramú ívkeltő berendezés színképelemzés céljára. Bardócz Árpád), Magyar tud. akad. műsz. tud. oszt. közl., 1954, **12,** № 1—4, 261—282 (венг.)

43606. **Приборы с фотоэлектрической регистрацией. Фальк Т. К.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19,** № 1, 45—47

Краткие технич. характеристики приборов с фотоэлектрич. регистрацией: ПС-381, ПС-382, ДСФ-4 для регистрации слабых спектров. Подробнее см. РЖХим, 1955, 26419. А. Л.

43607. **Рентгеновская эмиссионная спектрография с использованием ионообменных мембран. Грабб, Земани** (X-ray emission spectrography using ion exchange membranes. Grubb W. T., Zemany P. D.), Nature, 1955, **176,** № 4474, 221 (англ.)

При анализе разб. р-ров рекомендуется использовать ионообменные мембраны, абсорбирующие катионы из р-ра. Исследование мембран при помощи рентгеновского эмиссионного спектрографа (РЖХим, 1955, 37473) позволяет установить присутствие того или иного катиона. Найдено, что скорость установления равновесия при обмене подчиняется логарифмич. закону, а полупериод установления равновесия для мембран толщиной 0,1 *мм* равен ~ 2—3 час. Метод иллюстрирован анализом тяжелых металлов. Отмечена возможность применения метода к исследованию констант стабильности комплексных ионов. А. Б.-З.

43608. **Оптическая кювета для исследования поглощения при низких температурах. Робертс** (An optical absorption cell for use at low temperatures. Roberts V.), J. Scient. Instrum., 1955, **32,** № 8, 294—296 (англ.)

Подробно описан дьюаровский сосуд с четырьмя оптич. окнами (из кварца; KRS 5; AgCl и т. п.) для исследования оптич. поглощения при 4,2—330° К. Исследуемый образец в спец. держателе омывается газообразным He, обеспечивающим тепловой контакт с охлаждающим агентом. Внутренние окна соеди-

няются с камерой образца путем склеивания цементом аралдит методом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 16730). Образец может с помощью несложного механизма отводиться с оптич. пути в ходе работы. После заполнения охлаждающей жидкостью возможна нормальная работа в течение 48; 17 и 1,25 часа при жидких азоте, водороде и гелии соответственно. Разность т-р между образцом и охлаждающей жидкостью, измеренная прямым методом, $\leqslant 1°$ К вплоть до 20° К и, повидимому, не увеличивается и при более низких т-рах. В. Д.-К.

43609. Метод записи затухания фосфоресценции. Скарсвог (Method of recording the decay of phosphorescence. Skarsvåg Kristian), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 4, 397—398 (англ.)

Описан метод записи фосфоресценции с временем затухания, превышающим $2 \cdot 10^{-3}$ сек. В качестве источника возбуждающего излучения использовалась стробоскопич. трубка LSD8, время послесвечения которой составляет 200 μ сек. при емкости зарядного конденсатора 0,025 *μф* и напряжении на нем 2200 *в*. Пиковое значение интенсивности свечения трубки равно 1000 *лм*. Возбуждение осуществлялось импульсами с частотой повторения 500 $сек^{-1}$. Интенсивность фосфоресценции измерялась с помощью фотоумножителя с катодным повторителем. Картина затухания фосфоресценции вырисовывалась на экране осциллоскопа. Л. Р.

43610. Поправка на отражения при измерениях молекулярного рассеяния света. Пютзейс, Мине (Correction de réflexion aux mesures de duffusion moléculaire de la lumière. Putzeys P., Minet J.), Ann. Soc. scient. Bruxelles, Sér. 1, 1955, **69**, № 1, 29—36 (франц.)

Произведен расчет интенсивностей паразитных отражений от стенок прямоугольной кюветы при измерениях рассеяния света под углом 90° к направлению падающего пучка. Произведен численный расчет для стеклянной кюветы квадратного сечения 2 × 2 *см* и водн. р-ра. Показано, что для воздуха величина поправки на отражения достигает 10%. Эксперим. и теоретич. значения поправок хорошо согласуются между собой. Для исключения отражения рекомендуется погружать кювету в жидкость с показателем преломления, близким к показателю преломления стекла. Даже при погружении в воду поправки уменьшаются по сравнению с воздухом в 10 раз. С. Ф.

43611. Двухпризменная диспергирующая система с промежуточным зеркалом. Шапочкин Б. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 82—84

Для вывода призм из минимума угла отклонения применена двухпризменная диспергирующая система (С) с промежуточным зеркалом, позволяющая варьировать положением призм и тем самым получать переменную дисперсию (угол отклонения С сохраняется постоянным). С позволяет работать и в минимуме угла отклонения. На базе описанного прибора можно построить четырехпризменную диспергирующую С с углом отклонения ~180°. Проделанные на монохроматоре УМ-2 эксперименты с одним вариантом двухпризменной С с промежуточным зеркалом подтвердили рациональность ее практич. использования. Ю. Б.

43612. Спектрометр с изменяемой частотой на объемном резонаторе. Колльер (Variable-frequency microwave cavity spectrometer. Collier Robert J.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 12, 1205—1207 (англ.)

Описан спектрометр высокой чувствительности, предназначенный для анализа спектров молекулярных газов в области длин волн ~10 *см*. Подробнее см. РЖФиз, 1956, 8188. В. К.

43613. Новый радиоспектроскоп высокой разрешающей силы. Ромер, Дик (New technique for high-resolution microwave spectroscopy. Romer R. H., Dicke R. H.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 532—536 (англ.)

При использовании в качестве поглощающей ячейки цилиндрич. объемного резонатора высотой в полволны и диаметром, много большим высоты, исключается допплеровское уширение спектральной линии и остается только уширение из-за соударений со стенками, если давление газа достаточно мало. Для линии 3,3 инверсионного спектра NH_3 получена ширина около 18 *кгц* (нормальная допплеровская ширина — 73 *кгц*). Форма линии и ширина хорошо согласуются с расчетом. Б. О.

43614. О некоторых причинах погрешностей при изучении магнитных веществ на радиочастотах. Эпельбуэн (Sur quelques causes d'erreur dans l'étude des substances magnétiques aux fréquences radioélectriques. Epelboin I.), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 471—475 (франц.)

43615. Влияние просветления линз на цветовую температуру. Гофман, Шлей (Einfluß der Linsenvergütung auf die Farbtemperatur. Hoffmann F., Schley U.), Photo-Techn. und Wirtsch., 1954, **5**, № 2, 52—54 (нем.; рез. франц., исп., англ.)

Изучено влияние просветления линз на определение цветовой т-ры. Приведены соотношения, позволяющие учесть влияние изменения коэфф пропускания в зависимости от длины волны на величину цветовой т-ры для просветленных объективов. Результаты расчетов представлены графиками и таблицами. И. Б.

43616. Оптический цемент для кристаллов NaJ(Te). Пани И. Э., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 13, 2369—2370

Оптич. цемент (Ц) для кристаллов NaJ(Te) изготовлен из препарата 110 или 190 (полученных фракционной перегонкой в вакууме смеси углеводородов, образующихся при изготовлении *n*-дициклогексилбензола) и чистого полистрола, растворяемых в трехкратном кол-ве чистого бензола. Вязкость Ц можно менять при использовании препарата 110 от 40 до 45%, а препарата 190 — от 23 до 28%. Между поверхностью кристалла и Ц получается полный контакт при отсутствии взаимодействия между ними. Приведенные кривые спектров поглощения двух Ц показывают, что для волн $\gtrsim 350$ *мμ* поглощение света пренебрежимо мало. Ю. Б.

43617. Линейка для быстрого определения оптической плотности. Броунштейн А. М., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 5, 621—622

Предлагается приспособление для определения величин $\ln I_0/I$ на регистрограмме при помощи одного отсчета. М. Б.

43618. Фотометр для микроскопа. Франсон (Photomètre pour la microscopie. Françon M.), Metaux (Corros.-inds), 1955, № 353, 37—38 (франц.)

Применение полупрозрачной стеклянной пластинки позволяет использовать один осветитель для микроскопа и фотометра. Перед окуляром микроскопа располагаются фотометрич. клинья и кубик Луммера, освещаемые светом осветителя, проходящим по трубке из пластич. материала. Предусмотрена возможность измерения как относительной освещенности в месте сравнения, так и абсолютной при помощи эталона. А. Б.-З.

43619. Техника съемки образцов с фокусированием проходящих рентгеновских лучей с применением рентгеновского дифрактометра. Ланг (Focusing transmission specimen technique for the x-ray diffractometer. Lang A. R.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 7, 680—689 (англ.)

Предложено при исследовании тонких пленок или слабопоглощающих в-в регистрировать прошедшие через кристалл лучи по методу Brentano J. C. M. (Proc.Phys. Soc. (London), 1925, **37**, 184). Пучок ограничивается сложной системой щелей конусообразного типа, позволяющей достигать высокой разрешающей способности. Держатель образца позволяет перемещать образец и вращать его вокруг оси, перпендикулярной плоскости образца. При этом увеличение расходимости первичного пучка вызывает резкое возрастание интенсивности диффрагированных лучей, причем детали диффракционной картины не затушевываются. В случае исследования текстурированных образцов метод проходящих лучей позволяет изучать как вершину полюсной фигуры, так и экваториальную зону. Это дает возможность исследовать как направление прокатки, так и поперечное направление. Изучение текстурированных образцов требует проведения съемки при симметричном и асимметричном расположении образца относительно направления рентгеновских лучей. В последнем случае смещение изображения фокуса меньше, чем в первом, если угол поворота образца положителен. Если образец повернут против часовой стрелки, то при некоторых условиях смещение может превышать то, которое наблюдается при симметричном расположении образца. Изображение фокуса теряет остроту лишь при углах поворота, больших угла расходимости пучка лучей. А. К.

43620. Стабилизатор тока электронного пучка для генератора рентгеновских лучей. Стоун (A beam current stabilizer for an X-ray generator. Stone R. G.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 8, 322—323 (англ.)

Для стабилизации анодного тока рентгеновской трубки используется разность потенциалов, возникающая при прохождении анодного тока через сопротивление; электронная лампа, управляемая этой разностью потенциалов, в свою очередь управляет работой генератора сигналов прямоугольной формы. Эти сигналы подаются на сетку тиратрона, являющегося дополнительной нагрузкой трансформатора накала нити рентгеновской трубки. С ростом анодного тока трубки возрастает проводимость тиратрона, в результате чего уменьшается ток накала рентгеновской трубки. При силе анодного тока трубки 20 *ма* и потенциале антикатода 28 *кв* изменение на 10 *ма* силы тока в трансформаторе накала нити трубки вызывало изменение анодного тока на 2,5 *ма* при выключенном и на 0,06 *ма* при включенном стабилизаторе. Г. Т.

43621. Электронный микроскоп и некоторые примеры его использования. II. III. Маркали (Elektronmikroskopet og noen eksempler på dets anvendelse II. III. Markali J.), Fra fys. verden, 1954, **16**, № 1, 36—46; № 3, 127—135 (норв.)

Популярная статья. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 16484. А. С.

43622. Углеродные подложки для электронной микроскопии. Шобер, Прокеш (Uhlíkové nosné blány pro elektronový mikroskop. Schober Bruno, Prokeš Vladimír), Českosl. biol., 1955, **4**, № 7, 435—436 (чеш.)

Описана видоизмененная по сравнению с ранее разработанной (РЖХим, 1954, 39211) методика получения подложек для электронной микроскопии, представляющих собой тонкие углеродные пленки (П), прозрачные для электронов. Углерод испаряли в вакууме (с помощью электрич. разряда между угольными электродами) на стеклянную пластинку, покрытую тонкой П метакрилата. П не разрушалась при облучении потоком электронов максимально возможной интенсивности. В. С.

43623. Конструкция новых счетчиков типа Гейгера—Мюллера и изучение их свойств. Кочарян Н. М., Дургарян А. А., Науч. тр Ереванск. ун-та, 1955, **48**, 71—78 (рез. арм.)

Для изучения элементарных частиц малых энергий, которые не исследуются обычными счетчиками (С), рекомендуется применять С со спиральным катодом вместо цилиндра. Исследовались С со спиралью диам. 20 *мм* из Cu-проволоки диам. 1 *мм* и разным шагом от 3,94 до 8,9 *мм*. Эти С заполнялись при давл. 100 *мм* рт. ст. аргоном с примесью 10% метанола и сравнивались с обычными цилиндрическими. С тех же размеров и заполненными при тех же условиях. Необходимыми условиями стабильной работы С являются постоянство диам. и шага спирали, а также симметрия нити. Спиральные С имеют хорошее плато, хотя оно несколько уже, чем у обычных С. И. И.

43624. О температурном коэффициенте счетчиков Гейгера—Мюллера с внешними катодами, наполненных органическими парами. Блан, Вист (Sur le coefficient de température des compteurs de Geiger—Müller à cathode externe contenant une vapeur organique. Blanc Daniel, Viste René), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 25, 2405—2407 (франц.)

43625. Чувствительность ионизационного счетчика в присутствии водяного пара. Барр, Монгоден, Прево (Réponse de la jauge à ionisation en présence de vapeur d'eau. Barre R., Mongodin G., Prevot F.), Vide, 1955, **10**, № 57, 78—79 (франц.)

Приведено сравнение действия ионизационного счетчика в воздухе и в водяном паре. Ионизация в воздухе в среднем на 10% выше, чем в паре. В. М.

43626. Простое счетное устройство, работающее от пересчетной установки. Болл (Simple count rate system to work from scaler. Ball Russell M.), Rev. Scient. Instrum., 1953, **24**, № 4, 323 (англ.)

Описано простое приспособление к пересчетной установке, позволяющее быстро оценить величину активности перед окончательным точным измерением. Импульсы от регистрирующего устройства пересчетной установки выпрямляются двумя селеновыми детекторами и интегрируются с помощью конденсатора в 40 *мкф*; ток измеряется гальванометром на 1 *ма*. В. Л.

43627. Некоторые новые вакуумнотехнические и химические применения радиочастотного масс-спектрометра. I. Радиочастотный теченскатель. Шебештьен, Варади (Rf. tömegspektrométer néhány új vákuumtechnikai és kémiai alkalmazása I. Rf. lyukkeresö. Sebestyén L. Gábor, Váradi F. Péter), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 2, 33—42 (венг.; рез. англ.)

Обзор и описание простого теченскателя. Библ. 44 назв. Л. А.

43628. Экспериментальные условия работы ионного источника масс-спектрометра с одинарной фокусировкой. Хирота, Титоку (單收斂型質量分析計のイオン源の使用条件. 廣田鋼藏,千德一夫),日本化學雜誌. Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 4, 404—407 (япон.)

Описан усовершенствованный ионный источник масс-спектрометра с двумя дополнительными электродами между катодом и ионизационной коробочкой. Исследована связь между напряжениями на этих электродах и ионным током для смесей Ar и N. Для увеличения точности анализов электронный ток на приемнике должен быть уменьшен до 2—10 *мка*. Для повышения чувствительности анализов ток на приемнике электронов должен быть увеличен до 10—20 *мка*.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14, 8037. Masaji Kubo.

43629. О конструкции источника положительных ионов. Делленбах (Gesichtspunkte für die

Konstruktion einer Quelle positiver Ionen. D ä l l e n b a c h W.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 9—10, 803—805 (нем.)

На основании анализа вольтамперных характеристик Hg-выпрямителей предложена конструкция источника протонов. Источник позволяет получить протонный ток 2,3 *μа* при плотности электронного тока 10*а/см*² и давлении H_2 0,05 *мм* рт. ст. А. Л.

43630. Изготовление тонких магнитных пленок и их свойства. Б л о й с (Preparation o thin magnetic films and their properties. B l o i s M. S., Jr), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 8, 975—980 (англ.)

Описана техника получения магнитных пленок (П) (преимущественно сплавов Fe-Ni) толщиной 100—10 000А методом вакуумной конденсации. Расплавление сплава велось в тигле из Al_2O_3 высокочастотным нагревом. В качестве подложки применялся монооксид кремния и фтористый магний, имеющие коэфф. теплового расширения близкие к коэфф. теплового расширения исследуемых сплавов. Подложки приготовлялись испарением из Ta-тигля. Для уменьшения напряжений в П и регулирования величины коэрцитивной силы (КС) подложка нагревалась до 300—550°. Установлено, что действительный состав пленки значительно отклоняется от ожидаемого. Получены ферромагнитные П с КС 0,1—40,0 *э*. Отмечено влияние материала и качества подложки на величину КС. Использован метод магнитной ориентации для получения прямоугольных петель гистерезиса (ПГ). Отжиг ферромагнитных П приводит к уменьшению КС. Исследование магнитных свойств велось при частотах 60, 20 000 и 10⁶ *гц* ранее описанным методом (Crittenden E. C. Jr., et al., Rev. Scient. Instrum., 1951, **22**, 872). Приведена блок-схема установки для исследования ПГ. А. Б.-З.

43631. Прибор для измерения диэлектрической постоянной. Д а м о к о ш (Egyszerű dielektromos állandó mérő-készülék vegyészeti mérésekhez. D a m o k o s T a m á s), Mérés és automatika, 1955, **3**, № 10, 322—324 (венг.)

Описан простой прибор для измерения диэлектрич. постоянной, пригодный и для проводников с небольшими коэфф. электропроводности. Прибор является усовершенствованным инструментом резонансного типа, в котором один гептод используется для генераторного и резонансного контуров. Согласно эксперим. данным прибор дает удовлетворительные результаты, если коэфф. электропроводности измеряемого в-ва $\leqslant 10^{-6}$ *ом*⁻¹*см*⁻¹. Л. Р.

43632. Простая аппаратура для определения теплопроводности кристаллов. С р и н и в а с а н (A simple apparatus for the determination of the thermal conductivity of crystals. S r i n i v a s a n R.), J. Indian Inst. Sci., 1955, **37**, № 3, A 200—A214 (англ.)

Описана установка для исследования теплопроводности кристаллов, в которой пластинка кристалла помещается между двумя Cu-пластинками толщиной 0,5 и диам. 2 *см*. На одной из Cu-пластин расположен электрич. нагреватель, другая поддерживается при постоянной т-ре циркулирующей водой. Контакт между кристаллом и Cu-пластинами обеспечивается Hg. Все устройство помещено в Cu-кожух диам. ~10 *см*. Изменение т-ры вдоль кристалла, разность между т-рой горячей пластины и т-рой окружающей среды измерялись термопарами. Подробно описана методика измерения и приведены эксперим. данные, полученные автором. А. Б.-З.

43633. Усовершенствование приборов для получения малых кристаллов хлористого натрия. Т о м п с о н, Р о з, М о р р и с о н (Modification of an apparatus for preparing small sodium chloride crystals. T h o m p s o n F. W., R o s e G. S., M o r r i s o n J. A.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 8, 325 (англ.)

Описано усовершенствование ранее предложенного прибора (РЖХим, 1954, 50291), которое заключается в изменении конструкции обогрева тигля с NaCl и применении Pt-перегородки, направляющей поток азота на поверхность расплавленной соли. Размер кристаллов NaCl и производительность прибора прежние. Г. И.

43634. Метод испарения металлов в вакууме при помощи прерывистой дуги. В о д а р, М и н н, О ф р е (Méthode d'évaporation des métaux par arc intermittent dans le vide. V o d a r B., M i n n S., O f f r e t S., m-l l e), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 10, 811—812 (франц.)

Предложен метод испарения металлов при помощи прерывистой дуги с 10 вспышками в 1 сек. Вакуум ~ 10⁻⁵ *мм* рт. ст. При питании дуги постоянным током (110 *в*, 10 *а*) испарение металла происходит почти исключительно с катода. Для испарения используются пластинки толщиной 0,3 и длиной 3 *мм*. Хорошие результаты получены при распылении C, W, Pt, Ir, Cr, Au, Zn. Отмечена возможность распыления латуни. Для исследования природы испаряемых частиц накладывался потенциал $V = 1000$ *в* между дугой и подложкой. При $V < 0$ возникает сильный разряд с вырыванием частиц напыленного слоя, при $V > 0$ наблюдалась конц-ия всех паров на подложке, что важно при распылении редких и дорогих металлов. А. Б.-З.

43635. Устройство для лабораторного получения кристаллов германия. Т р о у с и л (Zařízení k laboratorní přípravě germaniových krystalů. T r o u s i l Z d e n ě k), Českosl. časop. fys., 1955, 5, № 5, 568—571 (чеш.)

Разработана спец. методика зонального плавления Ge (при обычной плавке расплав загрязняется). Графитовая лодочка длиной 15—17 *см*, загруженная 150 *г* Ge, помещалась внутрь кварцевого сосуда с источником электронов (7 *кв*, 300—500 *вт*) и ее дно подвергалось электронной бомбардировке. По мере плавления Ge лодочка передвигалась. Расплав помещался в печь, т-ра которой, близкая к т-ре плавления Ge, регулировалась с точностью ± 0,2%. Для равномерного обогрева расплава тигель окружался массивным графитовым блоком. Получены кристаллы весом 100—120 *г*. В. С.

43636. В редакцию журнала «Известия АН СССР, серия физическая». С а р а ф а н о в В., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 140—141

Проводятся критич. замечания в адрес работы Салихова С. Г. «Измерение магнитной проницаемости и диэлектрической постоянной в некоторых ферродиэлектриках на сантиметровых волнах» (РЖХим, 1955, 55578). Указывается, что неверны ф-лы для относительных волновых сопротивлений, примененные автором при расчетах, а также ф-лы, по которым вычислялись диэлектрич. постоянная |ε| и магнитная проницаемость |μ|. Обращается внимание на то, что полученные автором значения |ε| и |μ| не являются характеристиками физ. свойств в-ва, так как |ε| и |μ| оказались зависящими от толщины образца. Кроме того, среди результатов автора есть значения $\varepsilon' < 1$, хотя хорошо известно, что не существует диэлектриков и магнитодиэлектриков, у которых диэлектрич. проницаемость в области сантиметровых волн была бы меньше единицы. Н. П.

43637. В редакцию журнала «Известия АН СССР, серия физическая». В о н с о в с к и й С. В., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 141

Указывается, что критич. замечания, сделанные В. Сарафановым (см. пред. реф.) по поводу статьи

С. Г. Салихова (РЖХим, 1955, 55578), правильны. Н. П.

43638. **Экспериментальные методы измерения плотности жидкостей и их паров. Антонов, Азим** (Experimental methods of measuring the densities of liquids and their vapours. Antonoff George, Azeem M.), Pakistan J. Scient. Res., 1955, **7** № 2, 79—80 (англ.)

Предложен метод изготовления стеклянных деталей для давлений до 1000 *ат*. Использовались трубки с толщиной стенок 1,5 *мм*, отожженные при т-ре размягчения стекла. Охлаждение велось вместе с печью до комнатной т-ры. А. Б.-З.

43639. **Измерение диэлектрической проницаемости стандартных жидкостей. Хартсхорн, Парри, Эссен** (The measurement of the dielectric constant of standard liquids. Hartshorn L., Parry J. V. L., Essen L.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 7, 422—446 (англ.)

Измерения проводились в конденсаторе с электродами в виде цилиндров из Pt-фольги толщиной 0,3 *мм*. Диам. внутреннего цилиндра 25 *мм*, расстояние между электродами ~1,3 *мм*. Электроды монтированы в цилиндрич. ячейке из пирекса с двойными стенками. Наружный Pt-цилиндр разрезан на три части. Центральная часть высотой 10 *см* служит электродом, два крайних цилиндра высотой 2 *см* — защитными кольцами и соединены с экраном. Измерена диэлектрич. проницаемость при 20° ε_{20} бензола (I) 2,2836, циклогексана (II) 2,0250, дихлорэтана (III) 10,663 и нитробензола (IV) 35,75. В области т-р 20—30° $\varepsilon_t = \varepsilon_{20} - a(t - 20)$, где температурный коэфф. *a* для I 0,00190, II 0,00155, III 0,0553 и IV 0,185. Точность определения ε составляет для I 0,01%. У I не обнаружено дисперсии даже при 9000 *Мгц*. Измерение емкости производилось по схеме моста Шеринга. Тангенс потерь для чистого I не превышал 0,001. Трудность удаления остатков воды из I препятствует применению его в качестве стандартной жидкости при диэлектрич. измерениях. В этом отношении II имеет преимущества перед I. При хранении III в нем появляются вследствие разложения свободные ионы, которые можно удалить путем наложения напряжения 300 *в* в течение ~24 час. То же имеет место в отношении IV. Измерениями в бензольном р-ре для IV найдено значение дипольного момента $\mu = 4{,}05$ *D* и время релаксации $\tau = 11{,}4 \cdot 10^{-12}$ сек. А. З.

43640. **Об измерении диэлектрической постоянной жидкостей в дециметровом диапазоне. Экель** (Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten im Dezimeterwellenbereich. Jäkel Theobald), Ann. Physik, 1955, **17**, № 1, 42—54 (нем.)

Описан прибор для измерения комплексной диэлектрич. постоянной $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ жидкости, работающий на принципе использования резонансных свойств линии Лехера. Приведены результаты измерений ε в р-рах: метиловый спирт-бензол, изобутиловый спирт-бензол, метиловый спирт-изобутиловый спирт-бензол в интервале т-р 20—60°. В. Ц.

43641. **Упрощенные прибор и техника определений точки замерзания малых объемов жидкости. Рамзи, Браун** (Simplified apparatus and procedure for freezing-point determinations upon small volumes of fluid. Ramsay J. A., Brown R. H. J.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 10, 372—376 (англ.)

Прибор основан на замораживании образца и определении точки плавления, что дает наилучшие результаты как в отношении быстроты достижения равновесия, так и в отношении наименьшего влияния капиллярных эффектов для объемов 10^{-3}—10^{-4} *мм*³. Точность ± 0,003° для депрессий точек замерзания ~1—2°. Е. З.

43642. **Использование трубок Рёзе—Герцфельда в качестве дилатометра для жидкостей при быстрых определениях коэффициента объемного расширения. Кланчнигг** (Impiego dei tubi di Röse—Herzfeld come dilatometri per liquidi nelle determinazioni rapide del coefficiente di dilatazione cubica. Klantschnigg Piero), Chimica, 1955, **31**, № 7-8, 291—293 (итал.)

Предлагаемый метод более точен по сравнению с прямым определением их удельного веса при разных т-рах, экономит время и дает возможность получать «дилатометрич. кривую». Для большинства испытанных жидкостей ошибка в вычисленных значениях их уд. веса составляет ± 0,0005 и лишь для более летучих жидкостей при высоких т-рах ± 0,001. Метод применялся для серийного определения уд. весов смесей оливкового масла с органич. р-рителями. Описаны внесенные автором дополнительные приспособления и техника работы. Н. К.

43643. **Температурные и временные ошибки при вискозиметрических измерениях. Ответ Фринду и Винклеру. Умштеттер** (Zeit- und Temperaturfehler bei viskosimetrischen Messungen. Bemerkungen zu den beiden Arbeiten von H. Frind und F. Winkler. Umstätter Hans), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, **6**, № 7, 332—333 (нем.)

Показано, что расположение секундомера дает ошибки до 0,01%, а ошибка от колебаний т-ры в пределах 0,02° может дать бо́льшие ошибки. При точных измерениях необходимо поддерживать т-ру в пределах 0,002° с помощью термоэлектронного приспособления. См. РЖХим, 1955, 54713; 1956, 19432. А. П.

43644. **Измерение, регистрация и регулирование вязкости при любом давлении. Рейн** (Messen, Registrieren und Steuern der Viskosität bei beliebig hohem Druck. Rein E d.), Chem. Rundschau, 1953, **6**, № 18, 315 (нем.)

Ротационный вискозиметр «Эппрехт» с магнитным сцеплением позволяет производить измерения вязкости при различных градиентах скорости, причем в автоклаве или в нагреваемой или охлаждаемой камере находится лишь измерительный элемент. И. С.

43645. **Стержневой вискозиметр. Толленар, Биссоп** (The bar viscometer. Tollenaar D., Bisschop M. C.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 2, 151—155 (англ.)

Предлагается стержневой вискозиметр с продольно смещающимся цилиндром, в котором не происходит заметного нагревания исследуемого в-ва и соответственного снижения его вязкости. Основную часть прибора составляют два вертикальных коаксиальных цилиндра, между которыми помещается исследуемое в-во. Внутренний (сплошной) цилиндр, подвешенный за один конец с помощью блока и противовеса, нагружается на другом конце и под действием этого груза равномерно смещается в наружном полном цилиндре. Приведены ф-лы для вычисления напряжения и скорости сдвига. Прибор пригоден при напряжениях сдвига 10^4—10^6 *дн/см*². При калибровке его эталонными маслами калибровочные постоянные отличаются на несколько процентов от расчетных величин. Недостаток прибора — отсутствие термостатирования. А. К.

43646. **Определение плотности воздуха весовым методом. Маликова Н. Ф., Швецов М. И.**, Измерит. техника, 1955, № 4, 46—47

Описано применение метода Менделеева для метрологич. определения плотности воздуха взвешиванием двух тел равных масс, но известных разных объемов. Ю. З.

43647. **Экранированный электрический ввод в вакуум. Харроуэр, Бест, Маккалет** (Shielded electrical connection into vaccum. Har-

rower G. A., Best F. S., Machalett A. A.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 4, 404—405 (англ.)

Описан коаксиальный спай стекла (корнинг 7025) с металлом (ковар), применяемый в качестве экранированного электрич. ввода в высоковакуумную аппаратуру. Наружный конец ввода приспособлен для присоединения к стандартному штепсельному разъему. Токоподводящий стержень выполнен из ковара диам. 1,5 *мм*. Ввод способен выдержать быстрый нагрев до 400° и может применяться в установках с рабочим давл. $5\cdot10^{-10}$ *мм* рт. ст. Однако сравнительно большие величины магнитной проницаемости и уд. электрич. сопротивления ковара делают затруднительным применение ввода для некоторых видов аппаратуры. Приведены порядок сборки экранированного электрич. ввода и его чертеж с основными размерами. Л. А.

43648. **Эксперименты при очень низких давлениях.** Алперт (Experiments at very low pressures. Alpert D.), Science, 1955, **122**, № 3173, 729—733 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв. Л. А.

43649. **Об упрощенном мембранном манометре.** Кияма, Осуги, Тэраниси (On a simplified membrane pressure gauge. Kiyama Ryo, Osugi Jiro, Teranishi Hiroshi), Rev. Phys. Chem. Japan, 1954, **24**, № 2, 81—84 (англ.)

Описан мембранный манометр, в котором деформация стальной мембраны преобразуется во вращательное движение зеркальца, световое пятно от которого проектируется на шкале. Приводится ф-ла, выражающая зависимость перемещения пятна от давления и конструктивных размеров прибора. Чувствительность прибора 1,23 *см/ат* не изменяется в пределах 0—40 *ат*. Для измерения быстроменяющихся давлений на мембране укреплен тензометр, связанный с электромагнитным осциллографом. Применение тензометра в несколько раз повысило чувствительность прибора. Л. А.

43650. **Применение микрометрического механизма для отсчета показаний трубки Бурдона.** Роджерс, Малик, Томпсон (Micrometer mechanism for reading a Bourdon gauge. Rogers Max T., Malik Jim G., Thompson H. Bradford), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 7, 730—731 (англ.)

Для повышения точности манометра с трубкой Бурдона (ТБ) рекомендуется отказаться от стрелочного механизма, а перемещения конца ТБ измерять непосредственно микрометрич. головкой. Контакт микрометра с ТБ определяется электронным реле. Применяя микрометрич. головку с точностью отсчета в 2,5 μ и манометр на 0—760 *мм* рт. ст., у которого конец ТБ перемещается на 2,8 *мм*, можно отсчитывать до 0,7 *мм* рт. ст. И. И.

43651. **Использование термисторов для измерения вакуума.** Лортье (Utilisation de thermistances comme jauges a vide. Lortie Yvonne, m-lle), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 4, 317—320 (франц.)

Для измерения упругости паров органич. соединений (10^{-1}—10^{-3} *мм* рт. ст.) предлагается использовать полупроводниковые термочувствительные сопротивления — термисторы. Включение в одно из плеч моста Уитстона термистора с температурным коэфф. сопротивления $4,5\cdot10^{-2}$ *ом град*$^{-1}$ (при 25°) позволяет получить чувствительный индикатор давления. Д. М.

43652. **Термодиффузионная колонна для концентрирования трития в смесях тритий-водород.** Алмквист, Аллен, Сандерс (Thermal diffusion column for concentrating tritium in tritium-hydrogen mixtures. Almqvist E., Allen K. W., Sanders J. H.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 7, 649—651 (англ.)

Термодиффузионная колонна (ТК) с размерами: высота 350, диам. 2,86 *см*, изготовлена из нержавеющей стали. Горячей «стенкой» служила аксиально натянутая в ТК W-проволока диам. 0,5 *мм*, нагреваемая во время опыта электрич. током до 750°. Наружная металлич. стенка ТК охлаждалась проточной водой. Изменение конц-ии трития во время процесса контролировалось при помощи присоединенных к верхней и нижней частям ТК ионизационных камер. Вывод обедненного тритием водорода производился через Pd-перегородку в верхней части ТК. Исходная газовая смесь с повышенным содержанием трития, получаемая при разложении гидрида урана, вводилась в среднюю часть ТК. Величина равновесного фактора разделения вычислялась по ф-ле: $q_e = [C_B/(1-C_B)]\,[(1-C_T)/C_T] = e^{2AL}$, где C_B — равновесная конц-ия тяжелого изотопа в нижней части ТК; C_T — его равновесная конц-ия в верхней части, L — высота ТК и $A = H/[2(K_c + K_d)]$, причем H, K_c, K_d — коэфф. переноса, вычисляемые из теории термодиффузии (Furry W. N., Jones R. Clark., Phys. Rev., 1946, **69**, 459). Опыты проводились при давлениях: $p' = 0{,}37$; $p'' = 0{,}68$; $p''' = 0{,}84$ *атм*. Достигнутые факторы разделения оказались равными $q_e' = 10{,}4$; $q_e'' = 294$ и $q_e''' = 680$. При содержании трития в исходной смеси $\sim 2\%$, описанная ТК позволяла получать за равновесный цикл 150 *см*^{3} газа, содержащего $\sim 20\%$ трития. С. Б.

43653. **Модель калориметра без специальной мешалки.** Некряч Е. Ф., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 10, 1248—1249

В описанной модели роль мешалки выполняет корзинка для ампулы с в-вом. Полоски материала между прямоугольными окнами корзинки несколько изогнуты вокруг вертикальной оси, что обеспечивает интенсивное перемешивание жидкости при вращении корзинки. Тепловое значение калориметра (~ 92 *кал/град*) найдено электрич. методом с точностью 0,2%. Калориметр применен для определения теплот смачивания водой различных образцов целлюлозы. Ю. З.

43654. **Получение бензойной кислоты для калибровки калориметрических бомб.** Бужняк, Вуйцицкий (Otrzymywanie kwasu benzoesowego do cechowania bomb kalorymetrycznych. Buźniak Małgorzata, Wóycicki Władysław), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2-3, 926—928 (польск.; рез. русс.)

Разработан метод очистки C_6H_5COOH (I) для калибровки калориметрич. бомб. Фармацевтически чистую I перекристаллизовывают из CH_3OH, растворяют в воде при 90°, отбирают фракцию, кристаллизующуюся при 20—10° (выход 10%), переводят ее в Na-соль (р-р NaOH), из последней вновь выделяют I (HCl), растворяют в воде, перегоняют, осадок сушат 6 недель над P_2O_5. Теплота сгорания полученной I составляет 6318,74 *кал*$_{15°}$ и отличается от международного стандарта на 0,06 *кал*$_{15°}$. Т. А.

43655. **Применение простого двойного калориметра для измерения теплоемкости жидкости.** Васенко Е. Н., Бланк М. Г., Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1955, **1**, № 1, 59—63

Для определения истинной теплоемкости жидкости применен двойной калориметр, в котором оба гнезда с калориметрами помещены в одну и ту же оболочку постоянной т-ры и отсутствует перемешивание жидкостей в калориметрах. Тепловое значение последних составляло 24,46 *кал/град*. Описаны техника работы и метод обработки эксперим. данных, по которому на прямых, соответствующих равномерному нагреву обеих жидкостей (воды и исследуемой), вырезали участки, отвечающие одному и тому же отрезку времени, и опре-

делили таким образом необходимое для расчета теплоемкости повышение т-ры в каждом калориметре. Приведены данные определения уд. теплоемкости жидкого диэтилформамида и его р-ров в воде. Ю. З.

43656. **Калориметр для измерения теплот сгорания и теплотворной способности твердого топлива.** Борман (Kalorymetr do pomiarów ciepła spalania i wartości opałowej. Borman Henryk), Przegl. techn., 1955, **76**, № 4, Biul. główn. urzędu miar., 3 (польск.)

43657. **Метод исследования равновесий в реакциях образования карбидов из окислов при высоких температурах.** Куцев В. С., Ормонт Б. Ф., Эпельбаум В. А., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 4, 629—634

Равновесие устанавливается в вакуумной печи, представляющей собой кварцевую трубку емк. 500 *см*³ с металлич., охлаждаемыми водой электродами, пришлифованными к концам трубки. К электродам присоединялась служившая нагревателем печи графитовая трубка диам. ~15—17 *мм*. Спец. приспособление позволяло производить десорбцию газов прогреванием его до т-ры на 100° выше т-ры исследования, а затем, не нарушая вакуума, бросать графитовый сосудик с исследуемой смесью в центральную часть нагревателя. Все устройство погружалось в водяной термостат (25±0,2°). В графитовую трубку можно загружать до 5 *г* исследуемого в-ва. Проведена проверка методики исследованием равновесия ZrO_2 + C, изученного ранее (Prescott C. H., J. Amer. Chem. Soc., 1926, **48**, 2534). По сравнению с методикой Прескотта точность измерения равновесного давления описанным прибором повышена на один порядок. Т. Р.

43658. **Применение автоматического электронного потенциометра для записи кривых нагревания.** Будников П. П., Тресвятский С. Г., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 5, 661—663

Описано устройство и приведена схема электронного автоматич. потенциометра для записи попеременно на одной ленте обычной и дифференциальной т-ры при термич. анализе. Прибор может быть собран на базе многоточечного электронного потенциометра типа ЭПП-09. Ю. Б.

43659. **Термическая весовая установка и ее применение для скоростного фазового анализа.** Иванова В. П., Биндуль Ф. Я., Информ. сб. Всес. н.-и. геол. ин-та, 1955, № 1, 132—140

Установка позволяет производить фазовый анализ карбонатов и водосодержащих минералов. Примененный метод анализа основан на непрерывной регистрации веса при нагревании пробы. Анализ навесок 0,2—0,02 *г* длится 30—40 мин. Приведены кривые декарбонизации некоторых мономинеральных карбонатов. Основными частями прибора являются торзионные весы, электрич. вертикальная трубчатая печь, расположенная под весами, реостат и гальванометр с термопарой. Приведены таблицы и диаграммы, ускоряющие расчеты. Ю. Б.

43660. **Определение точного давления пара водных растворов LiBr.** Пеннингтон (How to find accurate vapor pressures of LiBr water solutions. Pennington William), Refrig. Engng, 1955, **63**, № 5, 57—61 (англ.)

Разработан метод составления ур-ний типа $\lg p = a + b/T + c/T^2$ для водн. р-ров LiBr различных конц-ий, исходя из т-ры кипения при атмосферном давлении, давления пара при 30, 41° и теплоты разбавления при 25°. Приведены эксперим. данные для каждого из трех факторов и эбуллиометрич. данные, подтверждающие надежность метода. Дан график конц-ий в точке росы в пределах 50—68°. В. М.

43661. **Определение молекулярного веса физическими методами. III.** Бользингер (Molekulargewichtsbestimmungen mit physikalischen Methoden. III. Bolsinger Otto), Chem. Labor und Betrieb, 1955, **6**, № 10, 569—571 (нем.)

Кратко описан простой стеклянный прибор и техника определения мол. весов в-в эбулиоскопич. методом, а также приведены эбулиоскопич. константы эфира, спирта, бензола, ледяной уксусной к-ты и воды, полученные на этом приборе. Часть II см. РЖХим, 1956, 24729. А. Л.

43662. **Исследование химических превращений в жидких углеводородах, вызываемых действием электрических импульсов.** Тиберно (Ricerca sugli effetti chimici provocati da correnti impulsive sugli idrocarburi liquidi. Tiberio Ugo), Ricerca scient., 1955, **25**, № 9, 2640—2650 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Рассматривается термодинамич. возможность использования в хим. исследованиях жидких углеводородов электрич. импульсов, подобных применяемым в радарной технике. Описывается эксперим. оформление предлагаемой методики. Приводятся результаты опытов, посвященных исследованию действия направленных импульсов на гептан, минер. масла и дистилл. воду. Излагается программа исследований, имеющих целью выяснение возможностей использования предлагаемого метода в теоретич. исследованиях и в пром-сти. Б. К.

43663. **Простое электронное реле переменного тока для термостатирования водяной бани.** Джогарао, Папа (A simple A. C. operated electronic relay for a thermostatic water bath. Jogarao A., Papa A. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1955 (B—C), **14B**, № 6, 306—307 (англ.)

Описано одноламповое электронное реле (ЭР) переменного тока для регулирования т-ры водяной бани. Применение ЭР позволило уменьшить до 2 *мм* диаметр трубки с контактами толуоло-ртутного терморегулятора, что повысило его чувствительность до ±0,0015°. При хорошем перемешивании и теплоизоляции бани реле может поддерживать т-ру с точностью ±0,005°. Приведены схематич. чертеж собранного термостата и подробная электрич. схема ЭР. Л. А.

43664. **Чувствительный манометр для быстрых химических реакций.** Райдил, Робертсон (A sensitive manometer for rapid chemical reactions. Rideal Eric, Robertson A.J.B.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 9, 349—350 (англ.)

Манометр, рассчитанный на давл. от 1 до 10^{-4} *мм* рт. ст. и скорости до 10^{-4} сек., представляет собой конденсатор переменной емкости (подвижная мембрана из нержавеющей стали толщиной 0,01 и диам. 6 *см*), модулирующий радиочастотные колебания генератора (основная частота 3,505 *Мгц*). Имеются три ступени усиления, дающие разную чувствительность прибора. Регистрация изменения давления производится на экране катодной трубки, у которой отклонение луча линейно зависит от давления. А. Б.-З.

43665. **Прибор для исследования кинетики процессов, протекающих с изменением объема или давления газа.** Шанин Л. Л., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 10, 1260—1261

Описан автоматич. самопишущий прибор для исследования кинетики окисления каучуков и резин, пригодный при давлении газа ~100—1000 *мм* рт. ст. Прибор состоит из горизонтальной капиллярной стеклянной бюретки, которая одним концом соединена с исследуемой системой, а другим с Hg резервуаром. Газовое пространство резервуара соединено с ртутным U-образным манометром и маностатом. При поглощении или выделении газа в системе происходит

перемещение столбика Hg в бюретке. Объем выделившегося или поглощенного в системе газа пропорционален перемещению Hg. Запись изменения объема газа по времени производится на светочувствительной бумаге. Точность измерений при поглощении ~1,5—2,5%. Ю. Б.

43666. **Пневматический прибор для измерения шероховатости фотографических пластинок. Эванс, Морган** (A pneumatic apparatus for measuring the flatness of photographic plates. Evans J. C., Morgan J. G.), Machinery (London), 1955, **87**, № 2238, 867—869 (англ.)

Прибор позволяет производить измерение шероховатости фотопластинок без освещения их и прикосновений к эмульсии. Чувствительным элементом является сопло с капиллярным отверстием и толстыми стенками, снабженное реометром и соединенное источником постоянного давления воздуха. Сопла (6 штук) укреплены на спец. столике, дающем возможность подвести их на расстояние 0,06 *мм* от поверхности испытуемой пластинки. О шероховатости фотопластинки судят по показаниям реометров. Шкала прибора линейна в пределах ±15 μ. При расположении сопел на одной линии прибор может измерять кривизну образца с точностью до 0,1 μ. Л. А.

43667. **Электронный датчик звуковых сигналов времени. Марион** (An electronic interval marker. Marion Alexander P.), J. Chem. Educ., 1953, **30**, № 5, 252—253 (англ.)

43668. **Электрометр с вибрирующим конденсатором. Брнер, Уэйлл** (L'électromètre à condensateur vibrant. Brière Michel, Weill Jacky), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 8—9, 695—703 (франц.)

Прибор позволяет оценить падение постоянного напряжения 100 *μв* на сопротивлении 10^{12} *ом*, т. е. силу тока 10^{-16} *а*, а при замене сопротивления конденсатором емкостью 10 *пф* обнаружить силу тока 10^{-18} *а* по увеличению напряжения на 10 *мв* за 24 часа. К. В.

43669. **Метод сравнения сопротивлений с помощью двух э.д.с. Хог** (A two-emf method for the comparison of resistances. Hoge Harold J.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 9, 902—907 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 1062.

43670. **Изготовление и испытание калибровочной аппаратуры для измерения концентрации кислорода в жидкостях при помощи ртутного капельного электрода. Штринг** (Einrichtung und Erprobung einer Eichapparatur zur Messung der Sauerstoffkonzentration in Flüssigkeiten mit der Quecksilber-Tropfelektrode. String Paul), Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg. Math.-naturwiss. Reihe, 1954—1955, **4**, № 3, 407—415 (нем.)

Изготовлена стеклянная установка для определения конц-ии кислорода в жидкостях, состоящая из измерительной ячейки с капельным-Hg электродом, ячейки для хим. определения кислорода и ячейки для насыщения калибровочного электролита кислородом. Измерение диффузионного тока проводилось в стеклянной термостатированной ячейке на капельном Hg-электроде с нормальным каломельным электродом сравнения, имевшим потенциал +0,56 *в* по отношению к р-ру. Капилляр с внутренним диам. 0,08 *мм* обеспечивал оптимальное время капания (2,2—4,7 сек.). Калибровочная прямая зависимости конц-ии от диффузного тока строилась на основании вычисленного калибровочного коэфф. *κ* (Ilkovič D., Coll. Czech. chem. Comm., 1934, **6**, 498). Приведены значения *κ* для проводящей H_2O (2,06 *мг/л μа* для 19,1° и 2,01 *мл/л μа* для 16,0°) и для р-ра NaCl (1,96 *мг/л μа* для 20°). Установка позволяет измерять конц-ию O_2 в пределах 0,15—37 *мг/л* с точностью ~2%. Исследована температурная зависимость диффузного тока и вычислены температурные коэфф. α для проводящей H_2O (1,9% на 1°) и для р-ра NaCl (1,5% на 1°) в области 6—50° по отношению к току при 20°. А. Л.

43671. **О новой кулометрической ячейке. Фукс, Квадт** (Über eine neue coulometrische Zelle. Fuchs W., Quadt W.), Z. analyt. Chem., 1955, **147**, № 3, 184—195 (нем.)

Описана кулометрич. ячейка (КЯ) проточного типа, в которой кол-во пройденного электричества определяется по кол-ву образующихся Н-, ОН-ионов и J_2. Электролитом служит водн. р-р Na_2SO_4. Для получения J_2 применяют р-р KJ. Окисление KJ в J_2 ведется при плотности тока 2 *ma/см²*. Для того чтобы полученные Н- и ОН-ионы не перемешивались, анодное и катодное пространства разделяются диафрагмой. Продукты электролиза, не подлежащие титрованию, выводятся из р-ра. Устройство КЯ следующее: в корпус цилиндрич. формы помещаются два цилиндрич. электрода, изготовленные из Pt-сетки. Внутренний электрод вставлен в глиняную трубку, которая служит диафрагмой и разделяет два электродных пространства. Внешний электрод располагается концентрически относительно внутреннего электрода. В верхний конец глиняной трубки подается электролит, а через нижний стекает электролит для исследования (анолит или католит). Подробно описаны результаты проверки кулометрич. титрования, а также схема, при помощи которой производилась проверка КЯ. Точность кулометрич. титрования Н-, ОН-ионов и J_2 ~ 0,4%. А. С.

43672. **Поляризационный редокс титриметр. Цянь Жэнь-юань, Ли Юй-фэнь, Шэнь Шоу-пэн** (極化滴定儀. 錢人元, 李郁芬, 沈壽彭), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 3, 280—284 (кит.; рез. англ.)

Описан титриметр для окислительно-восстановительных титрований по методу «полной остановки», включающий усилитель на лампе 6SJ7 и магический глаз 1629 в качестве индикатора. В приборе предусмотрены регулировка чувствительности и напряжения (в пределах 0,1—0,4 *в*), поляризующего электроды. Испытание показало возможность точного определения точки эквивалентности в р-циях J_2 с $S_2O_3^{2-}$ и $Cr_2O_7^{2-}$ с Fe^{2+}. П. К.

43673. **Быстрое определение поверхностного натяжения измененным методом висящей капли. Кемпбелл, Кристиан, Итон** (Rapid surface tension determinations using a modified pendant drop technique. Campbell J. A., Christian J. E., Eaton J. R.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient., 1955, **44**, № 8, 501—503 (англ.)

Висящую каплю проектируют на экран, на котором производят определение ее размеров и формы с помощью особого приспособления (тангеометра), состоящего из раздвижного квадрата и линейки. А. Г.

43674. **Автоматические приборы в хроматографическом анализе. Чмутов К. В., Авгуль В. Т.,** Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 1, 107—112

43675. **Вспомогательная аппаратура для хроматографии фосфорных эфиров. Хейни, Лаухид** (Ancillary equipment for the chromatography of phosphate esters. Haney G. R., Loughheed T. C.), Chemistry and Industry, 1955, № 25, 702—703 (англ.)

Описан усовершенствованный прибор (Bandurski R. S., Axelrod B., J. Biol. Chem., 1951, **193**, 405—410), в котором освещение хроматограмм УФ-светом производится с двух сторон, а введение часового механизма автоматизировало установку. А. Л.

43676. **Автоматические хроматографы для паровой фазы.**— (Chromatographes automatiques en phase vapeur.—), Mesures et contrôle industr., 1955, **20**, № 220, 601—602 (франц.)

Хроматограф типа Метрополитен-Виккерс предназначен для анализа и разделения смесей газов и летучих жидкостей. Анализируемую смесь вводят в верхнюю часть стеклянной колонки с кизельгуром, смоченным р-рителем с высокой точкой кипения (динонилфталат). Через колонку пропускают с определенной скоростью ток N_2, который увлекает в первую очередь наименее растворимые и обладающие наивысшей упругостью паров в-ва. Относительные конц-ии компонентов после разделения определяют по теплопроводности (Т); ячейку для измерения Т соединяют с регистрирующим прибором. На том же принципе основано устройство хроматографа Гриффина и Джорджа. Хроматограф типа Метрополитен-Виккерс с успехом применен для разделения смесей углеводородов, спиртов, альдегидов и кетонов. Н. П.

43677. **Пропорциональный делитель для быстрого определения R_f в хроматографии.** Хаустон (Proportional divider for rapid determination of chromatographic R_f values. Houston David F.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 8, 411 (англ.)

Делитель имеет форму прямоугольного треугольника из прозрачной пластмассы с нанесенными от острого угла к противолежащей стороне расходящимися линиями. Ю. В.

43678. **Простой и недорогой осмометр. Молекулярный вес фракций сополимера винилтолуола и стирола (1 : 3).** Мок, Маршалл, Флориа, Сандерс (A simple and inexpensive osmometer. The molecular weight of 1 : 3 vinyltoluene-styrene copolymer fractions. Mock Richard A., Marshall Charles A., Floria V. Deane, Sanders John W.), J. Polymer Sci., 1953, **11**, № 5, 447—454 (англ.)

Прибор состоит из двух капиллярных трубок из пирекса с внутренним диам. 1 *мм*, припаянных к стеклянной крышке алундового тигля (19 × 60 *мм*) со средней пористостью и круглым дном. Алундовый тигель покрывают мембраной из регенерированной целлюлозы. Проведено фракционирование сополимера винилтолуола и стирола (1 : 3); получено 14 фракций различной вязкости. При изучении ИК-спектров обнаружено равномерное распределение алкильных групп между фракциями. Таким образом, можно полагать, что введение метильных групп в бензольное кольцо молекулы полистирола существенно не влияет на растворимость полимера. С помощью описанного осмометра измерен мол. вес фракций полимера и определена характеристич. вязкость. Для ур-ния Флори — Штаудингера $[\eta] = KM^{\alpha}$ получены следующие значения: $K = 2{,}69 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0{,}622$. Результаты измерений хорошо согласуются с опубликованными данными для полистирола, полученного в аналогичных условиях. С. З.

43679. **Метод определения размера частиц порошков.** Лакханпал, Ананд, Пури (A method of determining particle size of powders. Lakhanpal M. L., Anand V. D., Puri B. R.), Nature, 1955, **176**, № 4484, 692 (англ.)

Предложен метод измерения среднего радиуса частиц порошков, заключающийся в измерении времени протекания жидкости через порошок. Описан простой прибор и приведена расчетная ф-ла для определения среднего радиуса частиц. Метод дает совпадающие результаты для воды и бензола, а также с данными, полученными микроскопич. методом и методом Миллса (Mills G. L., Nature, 1948, **161**, 313). А. Б.-З.

43680. **Распределение по размерам тонких порошков. Анализатор с непрерывной графической записью, основанный на законе падения Стокса.**—(Size distribution in fine powders. Analyser based on Stokes'law of fall with continuous graphical recording.—), Engineering, 1955, **179**, № 4652, 378—379 (англ.)

Кратко описан прибор микромерограф корпорации Sharples, позволяющий за короткий срок (от 15 мин. до 3 час.) определить дисперсный состав тонкого порошка с размерами частиц 0,8—250 μ. Прибор представляет собой седиментационную колонну в виде вертикальной Al-трубы высотой 2160 и внутренним диам. 89 *мм*, днищем которой служит чашка чувствительных электромагнитных весов, а на верху установлена питательная головка. Навеска 0,1 *г* порошка распыляется в колонне сжатым N_2 и частицы порошка падают на чашку весов со скоростью, соответствующей их размерам. Электрич. ток, уравновешивающий весы, записывается регистрирующим миллиамперметром в виде графика изменения веса во времени. Ю. С.

43681. **Определение удельной поверхности дисперсных тел по методу воздухопроницаемости.** Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н., Зусман Е. Е., Талаев М. В., Филипповский В. В., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 860—866

Для определения уд. поверхности (УП) порошкообразных тел (ПТ) в широком диапазоне их дисперсности предложен метод, основанный на измерении коэфф. фильтрации сильно разреженного газа через ПТ при наличии кнудсеновского режима течения газа в порах ПТ. Из теоретич. рассмотрения этого режима течения газов выведена ф-ла, связывающая коэфф. фильтрации и УП. Описан простой прибор, позволяющий в течение 20—30 мин. определить методом воздухопроницаемости УП любого ПТ с точностью до 2—3%. Приведены результаты определения описанным методом УП различных ПТ (сажи, колошниковой пыли, барита и т. д.), хорошо совпадающие с данными, полученными адсорбционным методом. Ю. Т.

43682. **Метод сравнительной оценки диспергирования воздуха в растворах пенообразователей.** Лившиц А. К., Базанова Н. М., Брицке М. Э., Сб. науч. тр. гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 134—139

Предложен прибор для сравнительной оценки дисперсности воздушных пузырьков, основанный на измерении с помощью фотоэлектрич. интегратора (ФИ) интенсивности параллельного пучка света, прошедшего через аэратор с определенным объемом пенообразователя. ФИ устроен таким образом, что фототок от фотоэлемента заряжает конденсатор, напряжение которого измеряется катодным вольтметром. Степень ослабления интенсивности светового потока увеличивается с ростом суммарной площади поперечного сечения пузырьков и является функцией дисперсности. Для получения усредненных результатов измеряют время накопления световой энергии τ (прошедшей через р-р пенообразователя), необходимое для зарядки конденсатора до определенного напряжения. Чем больше дисперсность, тем больше τ. Отклонения ≤4—5% от среднего значения τ. Приведены примеры оценки диспергирования воздуха некоторыми спиртами и эфирами. И. Г.

43683. **Аппарат для определения серы потенциометрическим титрованием.** Ландсберг, Эшер (Potentiometric instrument for sulfur determination. Landsberg Henry, Escher Edward

E.), Industr. and Engng. Chem., 1954, **46**, № 7, 1422—1428 (англ.)

Описан автоматический аппарат для непрерывного определения соединений S (H_2S, SO_2, меркаптанов и др.) в смеси газов при конц-ии от 0,1 до нескольких сотых частей на миллион, основанный на потенциометрическом титровании сернистых соединений бромом, выделяющимся при электролизе рабочего р-ра. Выделение Br производится в кол-ве пропорциональном общему кол-ву поглощенных раствором соединений серы. Для анализа в качестве рабочего р-ра применяется смесь 7,5 N серной к-ты и 0,1 N р-ра бромистого K. Р-ция титрования происходит в ячейке, через которую непрерывно пропускается анализируемый газ. Ячейка размещена в камере, являющейся резервуаром для электролита. Электролиз происходит на электродах; на положительном, размещенном в ячейке, выделяется Br, на отрицательном, размещенном вне ячейки, выделяется водород. В приборе имеется вторая пара электродов: Pt-электрод в ячейке и бромосеребряный электрод сравнения в резервуаре с электролитом. На эти электроды от отдельного источника тока подается постоянное (противонаправленное по знаку) напряжение, соответствующее заданному значению потенциала в эквивалентной точке потенциометрич. титрования. Разность напряжений (разбаланс) в этой цепи, возникающая при изменении содержания сернистых соединений в газе, подается на вход электронного усилителя. Выход усилителя включен в цепь электролиза. По величине тока в этой цепи (обеспечивающей эквивалентное выделение расходуемого на р-цию Br), определяется содержание S. Прибор имеет портативный вид. А. Р.

43684. **Токоподводящие стойки для нагревательных элементов установок анализа сожжением. К у и к** (Binding posts for heating elements of combustion trains. Q u i c k Q.), Chemist. Analyst, 1955, **44**, № 2, 55 (англ.)

Стойки изготовляются с ребрами охлаждения, что уменьшает образование окисной пленки, увеличивающей их электрич. сопротивление. Ю. Б.

43685. **Автоматический уравновешивающийся инфракрасный газоанализатор. Т а н а к а** (自動平衡型赤外線ガス分析装置. 田中俊一), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1955, **24**, № 5, 194—198 (япон.; рез. англ.)

Описан ИК-двухлучевой газоанализатор, в котором детекторами являются Ni-болометры. Болометры составляют два плеча моста переменного тока, напряжение которого после усиления четырехкаскадным электронным усилителем автоматически уравновешивает мост. Точность прибора ±3% для CO_2 при давл. 0—250 *мм* рт. ст. А. С.

43686. **Новый аппарат для микроаналитического определения веществ, перегоняющихся с паром. С е з е р, Р у ж ь ё** (Un nouvel appareil pour le microdosage des substances entraînables par la vapeur. C e s a i r e G., R o u g i e u x R.), Ann. Inst. agric. et serv. rech. et experim. agric. Algérie, 1954, **8**, № 6, 1—32 (франц.)

Описан малогабаритный аппарат из стекла «пирекс» (высота ~320, ширина ~130 *мм*), состоящий из двух частей, соединяющихся посредством шлифа. Парообразователь представляет собой широкогорлую колбу емк. 500—700 *мл*, на пробке которой укреплены все остальные части прибора: суживающаяся книзу конич. ампула для анализируемой жидкости, помещаемая внутрь парообразователя, пароотводная трубка, проходящая последовательно через три дефлегматора и либиховский холодильник, который заканчивается по выходе из последнего оттянутым концом, погружаемым в приемник. Образующийся пар поступает в ампулу через впаянную в нее трубку, опущенную до дна. Через эту же трубку до начала опыта вводится анализируемая жидкость. Подробно описана методика работы и проверка применимости и эффективности аппарата при определении ряда в-в, способных перегоняться с паром: летучих к-т и алкоголя в винах, уксусе, аммиака в анализах по Кьельдалю и «кетонного блока» в биологич. средах. Преимущества нового аппарата заключаются в том, что выполнение анализа требует мало времени (15—30 мин.) и малых кол-вах анализируемого в-ва (1—3 *мл*). Н. К.

43687. **Высоковакуумная печь с нитью накала для анализов газа, поглощенного металлами. К о н с о л а ц и о, М а к - М а х о н** (High-vacuum filament furnace for gas analysis of metals. C o n s o l a z i o George A., M c M a h o n William J.), Science, 1955, **122**, № 3173, 764—765 (англ.)

Печь состоит из стеклянной оболочки с легко съемной металлич. нижней частью. Изучаемый образец в виде нити крепится между двумя Ni-держателями и накаливается пропускаемым через него током или помещается в тигель или спираль из тугоплавкого металла, накаливаемые током с помощью тех же держателей. Измерение т-ры образца осуществляется оптич. пирометром через призму, соединенную с оболочкой печи через стеклянный шлиф. Печь присоединяется к системе напуска масс-спектрометра. Приведены схематич. чертеж печи и полученная с ее помощью кривая выделения водорода из Ti. Л. А.

43688. **Прогресс в комплексометрическом объемном анализе. Х е б е р л и** (Fortschritte in der komplexometrischen Massanalyse. H ä b e r l i E.), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 18, 357—360 (нем.)

Обзор. В. М.

43689. **Простой высокочувствительный пламенный фотометр. Г е р г е й, В а р а д и** (Egyszerű, nagyérzékenységű lángfotométer. G e r g e l y G y ö r g y, V á r a d i F. P é t e r), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 6, 182—189 (венг.; рез. англ.)

Прибор состоит из водородно-кислородной горелки, стеклянного призматич. монохроматора и фотоумножителя (тип 931-А или 1-Р-22). Прибор предназначен для одновременного определения Ba, Sr и Ca в оксидных катодах, а также для определения K в р-рах K_2SrO_3. Чувствительность определения ($\times 10^{-4}$): Ba 0,6; Sr 0,2; Ca 0,09; K 0,005. Описан простой метод обработки интерференционных эффектов для Ba, Sr и Ca. А. Б.-З.

43690. **Инструментальная нестабильность фотонефелометра Колемана, модель 7. К и л и, Р о д ж е р с** (Instrumental variability of a model 7 coleman photonephelometer. K e i l y Hubert J., R o g e r s L. B.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 3, 459—461 (англ.)

На основании большого числа измерений, произведенных на ряде фотонефелометров Колемана с различными стандартами сравнения, делается вывод, что инструментальная нестабильность обусловлена неточностью характеристики стандартов сравнения, применяемых для определения чувствительности нефелометров, и ошибкой при отсчете малых величин. Стандартное отклонение при использовании часто контролируемых стандартов составляет 0,28 единиц отсчета при нормальной чувствительности прибора. В. Л.

43691. **Быстрые определения концентрации растворов с помощью микрорефрактометра Елея. Г н е й с е** (Schnellbestimmungen von Lösungskonzentrationen mit dem Jelleyschen Mikro-Refraktometer. G n e i ß e G.), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1955, **95**, № 1, 12 (нем.)

Описывается конструкция простого микрорефрактометра, в котором свет от ртутной лампы пропускается через щель, падает на призму с нанесенной каплей исследуемого в-ва и отклоняется вниз или вверх в зависимости от показателя преломления. Область измерения лежит в пределах от n^{20} $D = 1{,}333$ до n^{20} $D = 1{,}920$; точность измерений 0,001. Приводятся результаты применения рефрактометра к анализу NaCl в водн. р-рах. В. Л.

43692. **Графический расчет (номограмма № 24). Психрометрическое определение паров растворителя в воздухе. Орличек** (Graphische Umrechnungsbilder (Nomogramm Nr. 24.). Die psychometrische Bestimmung von Lösungsmitteldämpfen in Luft. Orlicek A. F.), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1954, **8**, № 4, 92—93 (нем.)

Для определения содержания паров органич. р-рителей в воздухе применен быстрый и простой метод, сходный с методом определения водяных паров в воздухе на основе разности показаний сухого и влажного шариков термометров психрометра и дана ф-ла для расчета. Для ряда в-в (вода, CH_3OH, C_2H_5OH, *н*-C_3H_7OH, $(CH_3)_2CO$, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, C_6H_5Cl, CCl_4) можно пользоваться номограммой, построенной по данным Стерна (РЖМат, 1955, 6132). Номограмма применима также для определения содержания паров, насыщающих воздух при данной т-ре, и для определения точки росы при заданном содержании паров. Предыдущую номограмму см. РЖХим, 1956, 11820. Б. Ш.

43693. **Измерение впитывающей способности поверхностей. Глогер, Прейн** (The measurement of the absorbency of surfaces. Gloger W. A., Prane J. W.), Offic. Digest, 1953, № 344, 618—634 (англ.)

Описан новый простой и точный (воспроизводимость ~ 5%) прибор для определения впитывающей способности поверхностей различных строительных материалов (обычная и сухая штукатурка, фанера и др.). В качестве стандартной жидкости применен керосин. З. В.

43694. **Бюретка-полуавтомат. Рустамов М. Ш.,** Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 10, 1249—1251

Подробно описана полуавтоматич. бюретка (ПАБ), состоящая из двух обыкновенных соединенных между собой бюреток или пипеток. Поступление жидкости в ПАБ регулируется поплавковым регулятором. Точность отмеривания больших объемов с помощью ПАБ 0,03—0,61%. Небольшие объемы отмеривают с точностью 0,13—0,84%. Н. П.

43695. **Новая пробирка центрифуги для разделения минералов. Никкел** (A new centrifuge tube for mineral separation. Nickel E. H.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 7-8, 697—699 (англ.)

Внутрь пробирки (П) вставляется доходящий до дна стержень — рукоятка с конич. расширением внизу и вторая П с отверстием в днище. При вынимании рукоятки ее конич. расширение, притертое к отверстию внутренней П, закрывает последнее и извлекает внутреннюю П, отделяя тем самым плавающую фракцию от осаждаемой. Л. Ж.

43696. **Прибор с автоматической подачей для получения больших количеств дистиллированной воды. Тиго** (Description d'un appareil pour produire l'eau distillée a grand débit et a alimentation automatique. Tigaud J.), Bull. Soc. chim. biol., 1955, **37**, № 5-6, 729—730 (франц.)

Перегонный куб состоит из длинной стеклянной трубки, в которую введена более узкая трубка с помещенным в нее нагревательным элементом. В боковой части куба находится трубка, обеспечивающая циркуляцию воды по принципу термосифона. Шарообразная головка куба заканчивается дефлегматором. К прибору присоединено приспособление для поддержания постоянного уровня жидкости; в это приспособление непрерывно подается вода, нагретая в холодильнике конденсирующимися парами. Производительность прибора 40 *л* воды за 24 часа. Комбинируя 2 аппарата разной производительности, можно сразу получить бидистиллат. Н. П.

43697. **Металлическая колонка для дистилляции при низких температурах корродирующих газовых смесей. Оррик, Гибсон** (Metal column for distillation of corrosive gas mixtures at low temperatures. Orrick N. C., Gibson J. D.), Analyt. Chem., 1953, **25**, № 7, 1100—1103 (англ.)

43698. **Материал из стеклянного волокна для предотвращения кипения с толчками. Остин** (Glass fibre material for preventing bumping. Austin Hugh C., Jr), Chemist Analyst, 1955, **44**, № 2, 56 (англ.)

Для предотвращения толчков, сопровождающих кипение, предлагается вносить в р-р диски стеклянного волокна; последние не загрязняют р-р и быстро двигаясь, предотвращают образование перегретых участков. Ю. Б.

43699. **Лабораторный дефлегматор для серийной аналитической перегонки. Кук, Джеймсон** (Integrated set of laboratory fractionators for routine analytical distillations. Cooke G. M., Jameson B. G.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1798—1802 (англ.)

Описана цельностеклянная лабораторная аппаратура для прецизионной фракционированной перегонки. В аппаратах применены компактные насадки для разделения фракций. Теплоизоляция выполнена посеребренными вакуумными оболочками с электрич. компенсацией теплопотерь. Имеется 5 моделей 15 тарелочных аппаратов емк. 1—80 *л*, пригодных как для вакуумной, так и атмосферной перегонки. В. М.

43700. **Устройство для шлифовки ферритовых шаров. Реджа, Стадлер** (Ferrite sphere grinder. Reggia Frank, Stadler William), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 7, 731—732 (англ.)

Устройство обеспечивает длительную работу без замены абразивного материала. Это достигается применением в качестве шлифовальной поверхности стекловидного SiC. Устройство представляет собой закрытый полый цилиндр, на внутренней боковой поверхности которого сделан криволинейный трек, определяющий путь ферритового образца. Описанное шлифовальное устройство не требует высокого давления воздуха и значительно сокращает потребное для обработки время. Приведена фотография деталей устройства. Л. А.

43701. **Простой, недорогой заменитель осушительной камеры. Кларк, Конн, Хейн** (A simple, inexpensive dry-box substitute. Clark T. J., Conn P. K., Hein R. E.), Chemist Analyst, 1955, **44**, № 2, 55—56 (англ.)

Предложено использовать в качестве сухой камеры полиэтиленовый мешок (М). Для предотвращения испарения летучих в-в и для создания инертной и сухой атмосферы ампула с пробой помещается в мензурку с сухим льдом, опущенную в М. Прозрачность тонкой пленки полиэтилена устраняет необходимость в смотровом окне в М. Л. Ж.

43702. **Сосуд для работы под давлением с внутренним окном. Уэлс, Руф** (Pressure vessel with internal window. Wells F. W., Roof J. G.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 4, 403—404 (англ.)

Сконструирован сосуд с внутренним окном во всю длину, предназначенный для фазовых исследований систем нефтяных углеводородов, содержащих газообразные и жидкие фазы, при давл. в пределах до

560 *кг/см*^{2} и т-рах до 300°. Рабочий объем (максимальный 125 *см*^{3}) может быть изменен посредством впуска или выпуска Hg. В. М.

43703. Прибор для определения уровня жидкости при помощи γ-лучей. Ватанабэ (γ線液面計. 渡邊鐶), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1955, **5**, № 1, 21—27 (япон.; рез. англ.)

Рассмотрены различные приборы для измерения уровня жидкости и исследованы свойства входящего и выходящего излучения в приборе для обнаружения уровня жидкости при помощи γ-лучей в зависимости от движения уровня жидкости вверх и вниз. Обсуждается метод определения номинального отсчета и постоянной времени радиоактивной измерительной аппаратуры, принимая во внимание статистич. характер излучения и разрешающее время детектора излучения. А. Б.-З.

43704. К применению силиконов в лаборатории. Шрётер (Zur Verwendung von Siliconen im Laboratorium. Schröter G.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 21, 655 (нем.)

Для надевания резиновых трубок на стеклянные предлагается использовать вместо глицерина силиконовое масло, при этом каучук и резина не прилипают ни к стеклу, ни к металлу даже в течение длительного времени и при нагревании до 100°. И. Л.

43705. Максимальная чувствительность в пневматическом измерении. Уинн, Столоу (Maximum sensitivity in pneumatic gauging. Wynn N. R., Stolow N.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 4, 155 (англ.)

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 22833. Л. А.

43706. Два микроприбора для получения газов. Скарано (Due microgeneratori di gas. Scarano Elio), Ricerca scient., 1955, **25**, № 7, 2125—2126 (итал.)

Описано два простых и удобных микроприбора для получения сероводорода. Б. А.

43707. Двойной прибор для перегонки под пониженным давлением. Рёмер (Amphidestilliergerät unter vermindertem Druck. Römer), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 20, 706—707 (нем.)

Прибор обеспечивает возможность смены приемников в процессе перегонки без нарушения вакуума. Перегонная колба имеет 2 горла, к каждому из которых присоединена перегонно-вакуумная система (холодильник, приемник и через предохранительную трехгорлую склянку), вакуумные насосы. Насосы обслуживают попеременно обе приемные части установки, переключаясь трехходовыми кранами с одной стороны на другую. Одна из систем имеет тройной приемник, закрытый «паучковой» насадкой, что дает возможность, не нарушая вакуума, отделить нужную фракцию или взять часть дистиллата на опробование. Н. В.

43708. Вращающаяся лопастная мешалка и техника определения точки замерзания в малых пробах. Крофорд, Харборн (Rotating blade stirrer and small sample technique in the determination of freezing points. Crawford William, Harbourn C. L. A.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1449—1451 (англ.)

Мешалка, предназначенная для определения точек замерзания вязких органич. соединений, состоит из Al-стержня диам. 22 *мм* с проходящей по ее длине плоской лопастью и осевым отверстием диам. 10 *мм*. Верхняя часть мешалки через стержень из пластмассы соединяется с электромотором. В отверстие мешалки вставлен Pt-термометр сопротивления. Миним. объем пробы, необходимой для определения, ∼35 *мл*. Для исследования проб меньшего объема (6—8 *мл*) предложена другая конструкция: пробу помещают в Al-пробирку (длиной ∼11 *см*, диам. ∼1,3 *см*), с внутренней нарезкой. Пробирка привинчивается к вращающемуся стержню вместо лопастной мешалки и тот же термометр вводят через стержень в пробу. Резьба действует при вращении пробирки, как архимедов винт, передвигая жидкость, прилегающую к стенке, в вертикальном направлении. Н. В.

43709. Приспособление к прибору для отбора небольших проб газов. Краус (Úprava vzorkovnice na plynojem pro malé objemy. Kraus M.), Chem. listy, 1955, **49**, № 6, 929 (чеш.)

Выходной канал одного из трехходовых кранов у прибора для отбора проб газов удлиняют стеклянной трубкой, доходящей почти до противоположного крана; за счет этого прибор может работать по принципу склянки Мариотта. При вертикальном положении прибора трубка, удлиняющая канал крана, направлена книзу. Н. Т.

43710. Прибор для выщелачивания и фильтрования экстрагируемых веществ. Ван-Атта, Гуггольз (Digester and filter for preparing extract solutions from solids. Van Atta George R., Guggolz Jack), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1669—1670 (англ.)

Прибор состоит из сосуда сферич. формы с двумя широкими горлами, расположенными друг к другу под углом 120°. Одно из них снабжено стеклянным пористым фильтром, другое закрывают пальцеобразным холодильником. Оба горла могут быть закрыты пришлифованными колпаками. В-во вместе с р-рителем помещают в сосуд, настаивают на холоду или при нагревании. Для фильтрования повертывают прибор горлом с фильтром вниз, присоединяют ее через фильтровальную колбу к насосу и отсасывают жидкость. Приливают свежую порцию р-рителя и повторяют все манипуляции снова до полного выщелачивания. Н. В.

43711. Приспособление для удаления крышки эксикатора и ключ для отвертывания патрубка эксикатора. Брубах (Desiccator cover remover and sleeve wrench. Brubach Howard), Science, 1955, **122**, № 3173, 761—762 (англ.)

Описаны два приспособления для безопасного снятия крышек и отвертывания патрубков эксикаторов. Первое основано на принципе горизонтально действующего рычага, ручка которого поворачивается вниз, опираясь на два эбонитовых ролика. Во втором использован принцип цепного гаечного ключа. В. М.

43712. Новые лабораторные приборы для микроизмельчения, перевода веществ в удобообрабатываемое состояние и осуществления обменных реакций. Виллемс (Neue Apparaturen zur Aufschliessung und Umsetzung von Stoffen im Laboratorium. Willems P.), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 18, 379—380 (нем.)

Краткое описание выпускаемой промышленностью аппаратуры. В. М.

43713. Стеклянные вентили для регулирования натекания. Гаррисон (Glass leak and control valves. Harrison E. R.), J. Scient. Instrum., 1953, **30**, № 5, 170—171 (англ.)

Для регулирования натекания используются различные термич. расширения отдельных деталей вентиля. А. С.

43714. Стеклянный обратный клапан. Грин (Glass check valve. Greene Stanley A.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 7, 731 (англ.)

Описан простой обратный шаровой клапан из стекла, пропускающий газ или жидкость только в одну сторону. При обратном течении газа или жидкости

шарик, плавающий в Hg, прижимается к седлу клапана и прекращает течение. Смазкой шлифа седло — шарик служит Hg. Б. С.

43715 П. Тела для поглощения электромагнитного излучения без отражения. Фридрих (Körper für die reflexionsfreie Absorption elektromagnetischer Strahlung und Verfahren zu deren Herstellung. Friederich Ernst Otto Heinrich). Пат. ФРГ 919717, 2.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6590 (нем.)]

Тела состоят из $MgO \cdot Fe_2O_3$, синтезированных при т-ре не менее 1400° из отожженных тонкоразмолотых исходных материалов. И. И.

43716 П. Фосфоресцирующие химические сцинтилляторы. Хайман (Fluorescent chemical scintillators. Hyman Mark, Jr). Пат. США 2710284 7.06.55

В качестве твердого пластич. сцинтиллятора предлагается твердый р-р в смоле-полимере одного из в-в, незамещенный дифенилстильбен или его производное, содержащее низшие алкильные группы. В. Ш.

43717 П. Электродиализ (Electrodialysis) [Ionics Inc.]. Австрал. пат. 161042, 24.02.55

Прибор для переноса электролита из одного р-ра в другой путем электродиализа состоит из множества концентрирующих и разбавляющих агрегатов. Каждый из агрегатов, в свою очередь, имеет систему концентрирующих камер и систему разбавляющих камер, размещенных между чередующимися анионо-и катионопроницаемыми мембранами. Предусмотрено устройство для пропускания через мембраны и камеры постоянного тока. Л. А.

43718 П. Электроды для измерения ионной концентрации в растворах. Уайт (Electrode for measuring ion concentration in solutions. White Robert J.) [National Lead Co.]. Пат. США, 2672441, 16.03.54

Электрод для электроопределения конц-ии Cl^- в р-ре методом сравнения состоит из полого корпуса из неактивного материала с небольшим отверстием, водонепроницаемой мембраны из мелкопористого диэлектрика, пространства, заполненного AgCl, примыкающего к отверстию, жидкой ванны с постоянной конц-ией Cl^-, расположенной внутри упомянутого корпуса и находящейся в контакте с мембраной, Ag - AgCl-электрода, погруженного в упомянутую ванну, и проводника, соединенного с указаным Ag-AgCl-электродом и выведенного наружу. М. Е.

43719 П. Прибор для измерения химической активности, в частности катализаторов. Формуолт (Apparatus for measuring chemical activity, particularly of catalysts. Formwalt John M.). Пат. США 2658819, 10.11.53

Предложен прибор для измерения активности катализаторов, применяющихся при выделении газа из хим. в-в. С помощью спец. устройства катализатор вводится в цилиндрич. тонкостенную реакционную камеру. Чувствительным элементом прибора является тензометр с температурной компенсацией, состоящий из двух проволочных элементов сопротивления. Оба элемента смонтированы на боковой стенке цилиндра под прямым углом друг к другу и реагируют соответственно на осевую и круговую деформацию камеры. Активность катализатора определяется по разбалансу моста, двумя плечами которого являются элементы тензометра. Л. А.

43720 П. Смесительная пипетка. Краут (Mischpipette. Kraut Friedrich.) [Fritz Hellige & Co., G. m. b. H., Fabrik wissenschaftlicher Apparate]. Пат. ФРГ 933710, 29.09.55 [Glastechn. Ber., 1955, **28**, № 10, P55—P56 (нем.)]

Смесительная пипетка для смешения жидкостей состоит из двух малых последовательно расположенных измерительных объемов и находящегося за ними пространства для перемешивания с одним или более перемешивающими элементами. Объем пространства, где происходит перемешивание, в точности равен сумме измерительных объемов. Смесительная пипетка изогнута под прямым углом между верхним измерительным объемом и пространством для перемешивания, а часть пипетки, которая расположена за пространством для перемешивания, вытянута в капилляр. Л. А.

43721 П. Пипетка. Гилд (Pipette. Guild L. V.). Пат. США 2698778, 4.01.55

Предложены 2 пипетки для поглощения газов жидкими поглотителями при газовом анализе. Обе они представляют собой цилиндрич. сосуды, заполненные трубками из стекла или сарана. В первом типе поглощающий р-р выдавливается газом из основного объема с насадкой в пространство между двойными стенками пипетки, во втором — в дополнительный пустой резервуар (так же, как в аппарате Орса). Н. В.

См. также: Спектрограф. 42946. Работа с газами и жидкостями 42598, 42776, 43477, 45794, 45811. Фазовое равновесие 42596. Испытание катализатора 42703. Определение толщин пленок и покрытий 43868, 43886—43888. Титрование 43471, 43472. Электрофорез 13163Бх. Печи 43919, 43937. Др. вопр. 42244, 43502, 43526, 43914, 44192, 44242, 45540; 13235Бх, 13236Бх, 13551Бх

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

43722. Сообщение о XXVII Международном конгрессе по промышленной химии в Брюсселе 11—19 сентября 1954. Линдеман (Bericht über den XXVII. Internationalen Kongreß für Industrielle Chemie in Brüssel vom 11. bis 19.9. 1954. Lindemann E.), Stärke, 1954, **6**, № 10, 255 (нем.)

43723. Европейская конференция по химической технике 14—22 мая 1955 г. во Франкфурте-на-Майне.— (Europäisches Treffen für chemische Technik 1955. Frankfurt am Main, 14.—22. Mai 1955.—), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1955, № 6, 381—382 (нем.)

43724. Производство каменноугольной смолы — основа западногерманской химической промышленности. Мурата (タール工業を中心とした西獨の化學工業 1951年の躍進と1952年の停滯 村田富二郎), コールタール, Кору тару, J. Japan Tar Ind. Assoc., 1953, **5**, № 2, 17—20 (япон.)

43725. Химическая промышленность Испании: ее современное состояние и перспективы. Ругарсия (La industria quimica en Espana: sus realizaciones y su porvenier. Rugarcia E.), Chimie et indu-

strie, 1955, **74**, № 4, bis., 43—54 (исп.); 55—63 (франц.)

43726. Химическая промышленность Швейцарии в 1954 году.—(Die schweizerische chemische Industrie im Jahre 1954.—), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 3, 39—41 (нем.)

Обзор. Даны сравнительные характеристики импорта, экспорта и цен основных хим. продуктов. Л. Х.

43727. Проблемы планирования в химической промышленности. Пихлер (Probleme der Planrechnung in der chemischen Industrie. Pichler O.), Chem. Technik, 1954, **6**, № 7, 392—405 (нем.)

Приведены методы составления матриц для плановых расчетов производственных затрат. Отмечено, что матричные исчисления особенно полезны для произв-в с большим кол-вом связанных между собою цехов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 16754. Л. Р.

43728. Радиоактивные изотопы в технике. Дьяченко П. Е., Вестн. АН СССР, 1955, № 10, 39—47

Рассмотрено применение меченых атомов в технике для определения толщины и контроля износа деталей и инструмента, а также применение радиоактивных излучений (γ-лучи) для контроля обработки изделий из разных материалов. Отмечены некоторые правила техники безопасности. В. Ш.

43729. Изотопы в технологии. Часть I. Эберсолд (Isotopes in technology. Part I. Aebersold P. C.), Chemistry, 1955, **29**, № 3, 16—24 (англ.)

43730. Катализ в промышленности (Catalysis in industry. E. E. W.), Discovery, 1954, **15**, № 7, 293—294 (англ.)

Обсуждаются общие принципы катализа в хим. пром-сти на примерах окисления SO_3, синтеза NH_3, гидрогенизации по Сабатье. Г. Р.

43731 К. Общая химическая технология. Вольфкович, Егоров, Эпштейн. Т. 2. Термическая переработка топлива. Эпштейн. Перев. с русс. (Všeobecná chemická technologie. Volfkovič S. I., Jegorov A. P., Epštejn D. A. Sv. 2. Tepelné zpracováni paliv. Epštejn. Z rus. Praha, SNTL, 1955, 164 [1] str., il., 12,60 Kčs) (чеш.)

43732 К. Техническая органическая химия. Алифатические соединения. Дзянковский (Chemia techniczna organiczna. Zwiazki alifatyczne. Dziankowski Mirosław. Warszawa, Państw. Wydawn. Techniczne. 1954, **173**, 2 nbl. str., il., 9.50 zł.) (польск.)

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

43733. Очистка концентратов серных руд польских месторождений фильтрацией. Акерман, Гофман, Лещинская (Rafinacja koncentratów siarkowych ze złoż polskich przez filtracje. Akerman K., Hoffmann P., Leszczyńska H.), Przem. chem., 1955, **11**, № 11, 610—613 (польск.; рез. русс., англ.)

На основании опытов на различных лабор. фильтрующих аппаратах было установлено, что наиболее подходящей для очистки концентратов серных руд является фильтрующая центрифуга. Ю. Д.

43734. Завод Сен-Гобена в Шаню (Франция).—(L'isine Saint-Gobain de Chauny.—), Ind. chim., 1955, **42**, № 461, 390—392 (франц.)

Обзор произ-ва серной к-ты, суперфосфата, комбинированных удобрений, органич. в-в и пластмасс. Ю. М.

43735. Завод в Уиднесе (Англия), производящий серную кислоту и цемент из ангидрита.— (Sulphuric acid plant. Anhydrite process at Widnes includes cement production.—), Engineering, 1954, **178**, № 4633, 640—641, Chem. Trade J. and Chem. Engr, 1954, **135**, № 3518, 1193—1195, Mine and Quarry Engng, 1954, **20**, № 12, 550—552, Iron and Steel, 1954, **27**, № 13, 557 (англ.)

См. также РЖХим, 1956, 13384.

43736. Исследование и разработка барботажного метода абсорбции серного ангидрида в контактном производстве серной кислоты. Бляхер И. Г., Шабалин К. Н., Тр., Уральск. н.-и. хим. ин-та, 1954, № 1, 193—207

Испытан опытный барботажный абсорбер (БА) диам. 1—1,2 *м*, высотой 2,5 *м*, с 3 тарелками, внутренними холодильниками на двух нижних тарелках и водяными рубашками у всех тарелок, установленный между контактным узлом и олеумным абсорбером. Установлены: эффективность БА для хорошо растворимых газов (в частности, SO_3); оптимальные гидростатич. условия для абсорбции SO_3; величины к. п. д. тарелок при различной глубине и интенсивности барботажа и различной конц-ии и т-ре к-ты; величины общего коэфф. теплопередачи холодильников и частного коэфф. теплоотдачи к барботируемой жидкости при различной глубине и интенсивности барботажа. Доказано, что глубина барботажа тентелевских абсорберов может быть снижена с 350 *мм* (и выше) до 40—60 *мм*. Испытан заводской БА кв. сечения 2,4 × 2,4 $м^2$, общей высотой 4,2 *м*, состоящий из газовой коробки и 3 тарелок, каждая с 7 туннельными колпаками, с общим периметром барботажа 26 *м* и с холодильниками на двух нижних тарелках; глубина барботажа для нижних тарелок 60 *мм*, для верхней — 40 *мм*. Результаты испытаний: производительность 25—75 *т/сутки* моногидрата; полнота абсорбции 99,2—99,7%; к. п. д. нижних тарелок 1,1 — 1,25, верхней 0,8—0,9; при т-ре к-ты на тарелках 45—65° и т-ре выходящей из холодильников воды 35—50° коэфф. теплопередачи $K = 800—1000$ *ккал/м²·час·град.* Коррозионные испытания показали полную пригодность стали 1Х 18Н9Т для изготовления деталей БА. Указаны преимущества БА по сравнению с насадочными абсорберами и оросительными холодильниками. Г. Р.

43737. Новое в производстве серной кислоты нитрозным методом. Атамер (Azot-oksitleri metodu ile çalişan sülfürik asit tesislerinde yenilikler. Atamer Süha), Demir ve çelik, 1953, **2**, № 10, 233—236 (турец.)

Обзор докладов на сессии Международной ассоциации суперфосфатной пром-сти: 1) расширение произ-ва камерной H_2SO_4 на з-де фирмы Монтекатини (Италия) путем установки двух башен Петерсена между последней камерой и башней Гловера; 2) описание нового з-да H_2SO_4 в Абердине (Шотландия) с башнями без свинца, с кислотоупорной изоляцией из алкатена (политена) и с холодильниками для к-ты из стекла пирекс. Г. Р.

43738. Скоростной метод анализа 20 и 60%-ного олеума. Деджерату (Metodă rapidă pentru dozarea oleumului sulfuric de 20 şi 60%. Degeratu V.), Rev. chim., 1953, **4**, № 11, 11 (рум.)

Описан метод определения свободного SO_3 в 20 и 60%-ном олеуме, позволяющий осуществить анализ за 10 мин. непосредственно в цехе у рабочего места. К 100 *мл* H_2SO_4 с конц-ией 85—90% добавляется 20 *мл* анализируемого олеума и с помощью ареометра определяются уд. вес и конц-ия полученной смеси. Содержание SO_3 в % в олеуме подсчитывается по ф-ле $(B - A)100/G$, A — кол-во SO_3 в *г*, содержащееся в 100 *мл* H_2SO_4, B — кол-во SO_3 в *г*, содержащееся

в вышеуказанной смеси, G — вес 20 *мл* анализируемого олеума (уд. вес олеума 1,98—2). При помощи обычных таблиц находят процент свободного SO_3, соответствующий процентному содержанию общей S. Проверка метода на сернокислотном з-де показала его большую точность. Я. М.

43739 К. **Справочник по сере.** Ред. Таллер (The sulphur data book; compiled by the technical staff of Freeport Sulphur Co. Ed. Tuller William N. New York, London, McGraw-Hill, 1954, vii, 143, p., ills, 40 sh.) (англ.)

43740 П. **Способ десульфурации обогащенных газоочистных масс** (Process for desulphurizing enriched gas-purifying materials) [Metallges A-G.]. Англ. пат 718967, 24. 11.54 [Chem Abstrs, 1955, **49**, № 7, 4974 (англ.)]

Из обогащенных газоочистных масс (ГМ) (для их регенерации) S извлекают обжигом ГМ со смесью газов, содержащей SO_2 и $\leqslant 21$ об.% кислорода при т-ре не выше т-ры воспламенения S и $\leqslant 400°$. При этом часть S сгорает в SO_2, а остальная сублимируется. При использовании газов, полученных обжигом сульфидных руд, содержащих ~ 6—10% O, получают элементарную S и газ, содержащий 14—18% SO_2. Обычно $\sim 1/3$ S сгорает в SO_2, а $2/3$ извлекается в элементарном виде. Г. Р.

43741 П. **Производство серной кислоты** (Procédé de fabrication d'acide sulfurique.) [Metallgesellschaft A.-G.]. Франц. пат. 1082133, 27.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1200 (франц.)]

O_2, требующийся для сжигания H_2S и окисления SO_2 в SO_3, подводится в виде воздуха или другого содержащего O_2 газа в отдельные камеры для того, чтобы обе фазы превращения протекали раздельно. Ю. М.

43742 П. **Способ регенерации серной кислоты. Уикер, Конуэлл** (Sulfuric acid recovery process. Wicker Dan B., Conwell John W.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2631973, 2631974, 17.03.53

1. Процесс регенерации H_2SO_4 из водн. р-ра, содержащего 0,1—10% H_2SO_4 и 0,5—25% сульфата щел. металла, состоит из следующих ступеней: 1) в р-р вставляют электроды из Pb и PbO_2 и получают на них осадок $PbSO_4$; 2) подвешивают электроды в воде или в воде, содержащей только H_2SO_4, и пропускают постоянный ток с напряжением > 2 *в*, соединяя положительный полюс источника тока с электродом из PbO_2, а отрицательный — с электродом из Pb. При этом в р-р переходят SO_4-ионы и образуется H_2SO_4, не содержащая других ионов. 2. Процесс отличается тем, что в 1 ступени осадок $PbSO_4$ на электродах получают, пропуская через р-р постоянный ток от внешнего источника, соединяя электрод из Pb с положительным полюсом, а электрод из PbO_2 — с отрицательным полюсом. Во 2 ступени ток пропускают до получения р-ра с большей конц-ией H_2SO_4, чем первоначальная конц-ия в р-ре соли; вольтаж постоянного тока, используемого при регенерации, должен быть выше потенциала элемента. Даны схемы установок. Г. Р.

См. также: 45746

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

43743. **Заводы «Leunawerke» — крупнейший в мире производитель азота. Вильфрот** (Leunawerke, der Welt größter Stickstofferzeuger. Willfroth Ernst), Wirtschaft, 1954, 9, № 37, 7 (нем.)

43744. **Коронирующий разряд для синтеза гидразина. Пихал** (Glimmentladung zur Synthese von Hydracin. Pychal), Umschau, 1954, **54**, № 8, 232 (нем.)

Сообщение о получении N_2H_4 из NH_3: 1) в коронирующем разряде при абс. давл. 4—6 *мм* рт. ст. и напряжении на трубке 6000—7000 *в* с выходом 13 *г/квт-ч*; 2) в ВЧ-разряде с выходом 4—6 *г/квт-ч*. Г. Р.

43745 К. **Азотная промышленность. Керестеш** (Nitrogenipar. Keresztes Matyàs. Budapest, Müszaki Kiado, 1955, 460 l., ill., 82 ft.) (венг.)

43746 П. **Синтез аммиака. Ричардсон** (Ammonia synthesis. Richardson Chester N.) [Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 508576, 28.12.54

Способ синтеза NH_3 из N_2 и H_2 заключается в том, что на взвесь тонкоизмельченного промотированного железного катализатора в потоке ($N_2 + H_2$)-смеси воздействуют с помощью ультразвуковых волн с частотой $> 20\,000$ циклов в сек. при 100—200° (в случае непромотированного катализатора при 100—325°) и давл. ~ 1 *ата* или несколько выше (10 *ата*). А. И.

43747 П. **Концентрирование азотной кислоты. Бектел** (Nitric acid concentration. Bechtel Robert J.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2716631, 30.08.55

Слабая HNO_3 подается вверх десорбционной (нижней) зоны (ДЗ); туда же, не ниже точки подачи HNO_3, подается конц. водн. р-р нитрата щел.-зем. металла. Пары HNO_3 и воды из ДЗ поступают в нижнюю часть ректификационной зоны, из которой сверху выходят пары HNO_3, а снизу — водн. р-р HNO_3, который поступает в верхнюю часть ДЗ. Из нижней части ДЗ выходит разб. р-р нитрата щел.-зем. металла, не содержащий HNO_3, направляемый на выпарку. Г. Р.

43748 П. **Способ концентрирования водных растворов гидразина. Суэнсон, Райкер** (Sätt att koncentrera vattenhaltig hydrazin. Swenson O. J., Ryker D. W.) [Olin Industries, Inc.]. Швед. пат. 147006, 21.09.54

Способ отличается тем, что водн. гидразин перегоняют в присутствии дегидратирующего в-ва и насыщ. углеводорода, кипящего при 90—150° при атмосферном давлении. Б. Ф.

См. также: 42187, 44439, 45716

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

43749. **Литиевая промышленность. Ландолт** (The lithium industry. Landolt P. E.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 12, 285C—287C (англ.)

43750. **Получение сернокислого магния из сивашских рассолов. Давиденко Н. К.**, Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 6, 773—777

Для выяснения оптимальных условий выделения сульфата Mg из сивашской рапы проведены опыты по охлаждению р-ра, приготовленного из чистых солей. Состав этого р-ра (в % $MgSO_4$ 9,76; $MgCl_2$ 14,06; KCl 2,94; NaCl 5,72) отвечал составу рапы, упаренной до начала выделения эпсомита ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). При охлаждении до +5, 0 и —5° из р-ра выделяется эпсомит с примесью 3—4% NaCl. При более глубоком (—10°) охлаждении в твердой фазе появляются соли K, при —15° кол-во K в осадке достигает 3,7% (везде в пересчете на безводн. соединения). Выход $MgSO_4$ (если принять, что весь Mg связан в виде сульфата) составляет при +5°—58,2%, 0° — 65,5%, —5° — 75%, 10°—

76% и —15° — 73,5%. Оптимальная т-ра охлаждения —5°. Предложена схема промышленного получения $MgSO_4$. Сивашская рапа упаривается в бассейнах до начала выделения эпсомита (плотность р-ра 1,309). В ходе испарения выделяются карбонаты Ca и Mg, гипс и большая часть NaCl. Упаренная рапа перекачивается в глубокие бассейны, где зимой при 0°,—5° выделяется эпсомит с примесью NaCl. При переработке его на сульфаты щел. металлов эта примесь не является вредной. Л. Х.

43751. О механизме восстановления сульфатов углеродом в твердой фазе. Будников П. П., Некрич М. И., Хим. пром-сть, 1955, № 7, 18—19

Исследован механизм восстановления углеродом сульфатов Na, Ca, Ba, Mg в сульфиды. Показано, что восстановление сульфата нельзя объяснить диффузией твердого углерода в сульфат, а следует отнести за счет образования CO, которая и является в данном случае восстановителем. С. Т.

43752 К вопросу получения гидроокиси бария. Какабадзе В. М., Чачанидзе Г. Д., Тр. Груз. политехн. ин-та, 1953, № 28, 3—15 (рез. груз.)

Экспериментальная проверка различных способов получения $Ba(OH)_2$ показывает, что наиболее приемлемым следует считать усовершенствованный авторами силикатный метод получения $Ba(OH)_2$ из $BaCO_3$ и SiO_2 (с добавкой 1—2% марганцевого шлама или окиси Fe) при 1100° и дающий выход 90—92%. Продукт получается вполне чистый, отсутствуют отходы в произ-ве, выпавший в осадок $BaSiO_3$ возвращается в цикл для получения силикатов. Отмечаются также комбинированный способ получения $Ba(OH)_2$ и литопона без применения дефицитной H_2SO_4 и марганцевый способ получения $Ba(OH)_2$, который может найти распространение, так как обессеривание можно вести природными материалами. Остальные из предложенных методов не имеют практич. значения из-за незначительной степени превращения (2—40%) и ряда других существенных недостатков. К. К.

43753. Двуокись титана для синтеза монокристаллов рутила. II. Физические свойства двуокиси титана. Таки, Кунитоми (合成宝石原料酸化チタンの研究. 第2報. 酸化チタンの物理的性状について. 瀧貞男, 國富稔), 工業化學雑誌, Korё кагаку дзасси. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 4, 264—266 (япон.)

Испытаны следующие методы получения легкого порошка TiO_2 с низким насыпным весом: 1) нагреванием при 100—1500° $Ti(OH)_4$, приготовленного обработкой $TiCl_4$ р-ром H_2SO_4; 2) нагреванием при 850° смеси $TiCl_4$ и $(NH_4)_2SO_4$, взятой в молярных соотношениях от 1 : 1 до 1 : 4. Приведены: кажущаяся и истинная плотность, способность абсорбировать масло, величина поверхности частиц, определенная микроскопич. методом, и ситовый анализ порошков. TiO_2, полученный 1-м методом при 600° и 2-м методом (особенно при молярном соотношении $TiCl_4 : (NH_4)_2SO_4 = 1 : 2$), обладает физ. свойствами, наиболее подходящими для материала, из которого получают искусств. драгоценные камни. Сообщение I см. Яманаси дайгаку когакубу кэнкью хококу, 1952, № 3, 47. Г. Р.

43754. Получение и применение метафосфорной и полифосфорной кислоты. Кобаяси, Синагава (メタ燐酸及びポリ燐の製法と應用, 小林正光, 品川睦明), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1953, **8**, № 2, 36—46 (япон.)

Обзор. Библ. 165 назв.

43755. Использование зеленой грязи производства двухромовокислого натрия на химическом комбинате. Ванча (Valorificarea nămolului verde de la secţia bicromat a combinatului chimic Nr. 1. Vancea Marin), Studii si cercetări stiint Acad. R. P.R. Fil. Cluj., 1954, Ser. 1, **5**, № 3—4, 149—155 (рум.; рез. русс., франц.)

Приведены результаты качеств. и колич. анализов зеленой грязи, образующейся при произ-ве $K_2Cr_2O_7$ из природного хромита (Cr_2O_3, FeO) (X), содержащей 9,24% Cr_2O_3. Для выделения Cr рекомендуется обработка ее горячей водой, подкисленной конц. H_2SO_4, взятой в кол-ве 330 *мл* на 1 *мг* грязи. При этом карбонаты Ca и Mg полностью разлагаются; конец р-ции обнаруживается по прекращении выделения CO_2. Полученный р-р, содержащий 16% Na_2CrO_4, вновь вводится в цикл произ-ва. Первоначальный продукт состоит из X, Na_2CO_3 и доломита. Образующийся при этом осадок, содержащий 4% X, неразложившегося при прокаливании, может быть вновь использован при составлении первоначальн. продукта. Я. М.

43756. Получение урана в качестве побочного продукта. Барр (By-product uranium program. Barr James A., Jr), Mining Congr. J., 1954, **40**, № 5, 39—40 (англ.)

Концентраты урана в промышленном масштабе извлекаются из отходов переработки природных фосфоритов на удобрения. Содержание U_3O_8 в 1 *т* фосфорита составляет 45—181 *г*. Предусматривается эксплуатация бедных месторождений фосфорита с последующим обогащением и использованием отходов для получения U. Изучается возможность получения U при произ-ве H_3PO_4, суперфосфата, смешанных азотно-фосфорных удобрений и элементарного P. А. Г.

43757. Применение ионообменных смол для получения одно- и многоосновных кислот. Либерти (Impiego di resine scambiatrici nella preparazione di acidi e poliacidi. Lrbeiti Arnaldo), Ann. chimica, 1953, **43**, № 7, 443—447 (итал.)

Свободные к-ты (HCNS, гипофосфорную, три-, тетра- и пентатионовые к-ты) и золи к-т (кремневой, вольфрамовой, оловянной и др.) получают, пропуская р-ры их солей через колонку с катионообменной смолой, обработанной сильной к-той; способ отличается простотой и быстротой, а продукты получаются очень чистые и устойчивые. Золи, полученные другими способами, очищаются от электролитов пропусканием их последовательно через колонки с катионо- и анионообменными смолами. Гетерополикислоты очищают тем же способом, что и одноосновные к-ты. Исследование фосфорованадовольфраматов : 13 $(NH_4)_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 8V_2O_5 \cdot 34WO_3 \cdot 86H_2O$ и $15(NH_4)_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 6V_2O_5 \cdot 44WO_3 \cdot 106H_2O$] с помощью ионообменных смол показало, что ион NH_4^+ дает с P, V и W несколько комплексов и что, следовательно, возможны и другие к-ты, состоящие из этих же элементов. З. Б.

43758 П. Усовершенствования в способе получения перекиси водорода. Ран, Мур, Синдлингер (Perfectionements relatifs à un procédé de préparation du péroxyde d'hydrogène. Rahn Henry W., Moors John W., Sindlinger Charles. J,) [Columbia Southern Chemical Corp.]. Франц. пат. 1076382, 26.10.54 [Chemie et industrie, 1955, **74**, № 3, 474 (франц.)]

Водную суспензию BaO_2 обрабатывают CO_2 при т-ре ниже 30°, в результате чего получают р-р H_2O_2, содержащий в осадке $BaCO_3$; последний отделяют через 2 часа с момента начала карбонизации. Я. К.

43759 П. Производство карбоната натрия (Manufacture of Sodium Carbonate) [Impeiral Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 163862, 21.07.55

Для произ-ва Na_2CO_3 разложением $NaHCO_3$ последний поддерживается во взвешенном состоянии на слое ранее образовавшегося Na_2CO_3 посредством потока (восходящего) CO_2, воздуха или пара или смеси их.

При этом $NaHCO_3$ нагревается змеевиком, обогреваемым насыщ. паром под давл. < 17,6 *ати*. Поверхность нагрева змеевика ⩾ 56 *м²/т* получающегося Na_2CO_3 в час. Время пребывания $NaHCO_3$ в этом слое ⩾ 20 мин. В. Ш.

43760 П. Получение сульфата калия в процессе растворения каменной соли с применением калий-магнийсодержащих кристаллизатов, выпадающих в нормальном процессе охлаждения. Аутенрит (Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat im Hartsalzlösebetrieb unter Verwendung der im normalen Kühlprozeß anfallenden kalimagnesiahaltigen Kristallisate. Autenrieth Hans) [Kalivertriebsstelle G. m. b. H. Abteilung Kaliforschungsstelle]. Пат. ФРГ 883144, 3.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2897 (нем.)]

Подлежащая перекристаллизации смесь KCl и шенита приводится к самому подходящему для превращения в K_2SO_4 соотношению. Перекристаллизацию начинают при т-ре, при которой в охлаждаемом р-ре достигнуто необходимое метастабильное насыщение шенитом. Начальную т-ру переохлаждения определяют с помощью спец. температурной кривой. Охлаждение горячего р-ра каменной соли производится в многоступенчатой вакуум-холодильной установке с поверхностными конденсаторами. Вода, извлеченная при охлаждении горячего р-ра, используется целиком или частично для превращения смеси KCl-шенит в K_2SO_4. Маточный р-р K_2SO_4 возвращается в исходный охлаждаемый р-р каменной соли при более высокой т-ре, чем т-ра, установленная для перекристаллизации. И. Л.

43761 П. Процесс производства хлористого магния. Камлет (Process for the manufacture of magnesium chloride. Kamlet Jonas) [The Kamlet Lab.]. Пат. США 2705185, 29.03.55

Доломит, доломитовый известняк или магнезит прокаливают до полного превращения $MgCO_3$ в MgO. Материал суспендируют в воде с в-вом, содержащим $CaSO_4$, и хлоридом щел. металла из расчета 1 *M* $CaSO_4$ и 2 *M* хлорида на каждый *M* MgO. Суспензию карбонизируют, пропуская газ, в котором присутствует CO_2, при т-ре между 5° и точкой кипения суспензии. Р-цию завершают, нагревая смесь до т-ры между 40° и точкой кипения суспензии; $CaCO_3$ отфильтровывают, выкристаллизовывают из р-ра сульфат щел. металла и отделяют его от маточного р-ра. Затем из маточного р-ра выделяют $MgCl_2$. Л. Х.

43762 П. Очистка галоидных солей, являющихся побочными продуктами. Крума (Purification of by-product halide salts. Krchma Ignace Joseph) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2668750, 9.02.54

$MgCl_2$ (побочный продукт восстановления $TiCl_4$ при помощи Mg) очищается от примесей Ti действием на плав при 750—1000° газообразного Cl_2. Полученный $TiCl_4$ (в виде паров) удаляется из ванны. И. А.

43763 П. Приготовление растворов метабората магния. Фронмаллер (Method of making magnesium metaborate solutions. Fronmuller George D.) [Commonwealth Color and Chemical Co.]. Пат. США 2717240, 6.09.55

Смешивают взятые в эквимолярных отношениях водн. р-ры $MgCl_2$ и метабората щел. металла (I) при т-ре ⩽25° и pH = 6,5—9 и получают р-р, устойчивый в течение длительного (несколько месяцев) времени. Содержание $Mg(BO_2)_2$ (II) в р-ре составляет ~2%. Возможно перед смешением понизить pH р-ра I до 9 разбавлением минер. к-ты (при этом pH получаемого р-ра II будет ~6,5—9). Р-цию проводят, не допуская разогревания р-ра. При т-ре ~50° из р-ра выделяется осадок II, не растворяющийся при последующем охлаждении. Осаждение II в нейтр. (pH ~7) среде идет при 45°; в щел. (pH ~9) — при 27—30°. При pH ~6 выделения осадка при повышении т-ры не происходит. Автор рекомендует использовать р-р II в качестве добавки-наполнителя к клеям, крахмальным р-рам и при обработке ими волокнистых материалов, а также непосредственно для пропитки папиросной бумаги и нанесения пигментов. Для выделения II эти материалы нагревают. Л. Х.

43764 П. Способ выпаривания растворов хлоридов щелочных металлов, содержащих сульфат кальция (Fremgangsmade ved inddampning af kalciumsulfatholdige alkaliklorídopløsninger) [Rederiaktiebolaget Nordstjernan]. Дат. пат. 77720, 28.06.54

Способ концентрирования в многокорпусном выпарном аппарате р-ров хлоридов щел. металлов, содержащих $CaSO_4$, в присутствии $CaCl_2$ отличается тем, что: 1) содержание $CaCl_2$ в р-ре устанавливают таким, чтобы температурный коэфф. растворимости $CaSO_4$ стал положительным или равным 0, для чего содержание $CaCl_2$ в р-ре должно быть 0,5—6,0% (лучше 3—4%); 2) т-ра концентрирования насыщ. р-ра NaCl, содержащего 1% $CaCl_2$, должна быть <70° (лучше <60°, напр., 50°), а насыщ. р-ра NaCl, содержащего 6% $CaCl_2$, <90° (лучше <80°, напр. 70°); 3) к упариваемому крепкому р-ру хлоридов щел. металлов, в котором содержание $CaCl_2$ настолько высоко (напр., 6—8%), что $CaSO_4$ в нем практически нерастворим, прибавляют р-р хлоридов с низким содержанием $CaCl_2$. Описанный способ основан на том, что в присутствии $CaCl_2$ температурный коэфф. растворимости $CaSO_4$ становится положительным и $CaSO_4$ не выпадает из р-ров при их упаривании. Преимущество способа заключается в том, что избегается образование накипи в выпарном аппарате, вследствие уменьшения растворимости NaCl с повышением содержания $CaCl_2$; укорачивается время выпарки р-ра NaCl, который выпадает в мелкокристаллич. форме. К. Г.

43765 П. Способ получения легко фильтрующегося сульфата кальция при производстве экстракционной фосфорной кислоты. Хейнерт (Verfahren zur Erzeugung eines leicht filtrierbaren Calciumsulfates bei der Herstellung von Phosphorsäure auf nassem Wege. Heinerth Erich) [Henkel & Cie, G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 923845, 21.02.55

Перед обработкой сырого $Ca_3(PO_4)_2$ с помощью H_2SO_4 к одному или обоим реагентам добавляют сульфат 2-валентного металла (Zn, Fe, Ni, Cu, предпочтительно Mg), растворимый в условиях р-ции, в кол-ве ~5% [лучше 1—2% по отношению к кол-ву растворимого P_2O_5 в природном $Ca_3(PO_4)_2$]. Можно также получать сульфат одного из указанных металлов в самом процессе (напр., при взаимодействии окиси или карбоната с H_2SO_4) или добавлять фосфат, содержащий Mg, или отходы различных произ-в. При переработке полученной H_3PO_4 в фосфаты щел. металлов добавленный металл осаждается и после отделения и растворения в H_2SO_4 может быть использован вновь. H_3PO_4 можно очистить от металлов, образующих труднорастворимые сульфиды, добавлением щел. или щел.-зем. сульфидов при соответствующем pH; применяя BaS можно понизить также содержание сульфата в H_3PO_4. Е. Б.

43766 П. Получение нитрата кальция. Руош (Process for the production of calcium nitrate. Ruosch Samuel). Канад. пат. 506738, 26.10.54

Р-р $Ca(NO_3)_2$ медленно упаривают в выпарных аппаратах, снабженных циркуляционными насосами, или (и) в кристаллизаторах, оборудованных мешалками, до конц-ии равной 92%. Регулируя т-ру и давление, поддерживают скорость выпаривания на уровне, обеспечивающем получение кристаллов $Ca(NO_3)_2$ диам.

0,2 *мм*. При этом вязкость возрастает настолько медленно, что при конц-ии 90% и т-ре 130° она достигает 3 (по сравнительной шкале, где за единицу принята вязкость компрессорного масла, равная 25° Энглера при 20°). При конц-ии 92% вязкость пасты еще допускает перемешивание; из такой массы при затвердевании получают гранулы $Ca(NO_3)_2$ с низким содержанием H_2O. На последних стадиях процесса применяют механич. перемешивание. Л. Х.

43767 П. Способ приготовления гранулированного цианамида кальция. Руош (Verfahren zur Herstellung von gekörntem Kalkstickstoff. Ruosch Samuel) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 922106, 10.01.55

Способ установления и корректуры степени гидратации при получении гранулированного $CaCN_2 \cdot Ca(OH)_2$ (I) посредством полной гидратации сырого I и последующего гранулирования гидратированного продукта отличается тем, что достижение нужной степени гидратации контролируется измерением давления пара H_2O над гидратированным продуктом. Давление водяного пара гидратированного продукта, остающееся постоянным по меньшей мере в течение 48 час. и равное при 20° 3—10 (лучше 4—7) *мм* рт. ст., соответствует степени гидратации $\geqslant$99,5°. С помощью такого измерения давления пара определяют объем аппарата минимально необходимый для полной гидратации продукта. В. Ш.

43768 П. Непрерывный процесс получения цианамида кальция. Деннльс (Process for the continuous production of calcium-cyanamide. Däniels Joseph). Пат. США 2687945, 31.08.54

Гомогенную суспензию тонкоизмельченного карбида Ca в горючем углеводородном газе вдувают через форсунку в реакционную зону, где за счет сгорания этого газа поддерживается т-ра, необходимая для взаимодействия карбида с элементарным N_2. Вблизи от места ввода суспензии раздельно вдувают O_2 и газ, содержащий N_2, нагретые приблизительно до реакционной т-ры. Соотношение между O_2 и горючим газом должно обеспечивать полный перевод последнего в CO и H_2 и одновременно исключать возможность образования заметных кол-в CO_2 и H_2O. Во взвешенном состоянии суспензию карбида поддерживают до полного завершения р-ции. Полученный материал охлаждают и затем отделяют цианамид от побочных продуктов р-ции и непрореагировавшего карбида. Л. Х.

43769 П. Производство хлорида алюминия. Харди, Грант (Manufacture of aluminum chloride. Hardy Douglas Vernon Nelmar, Grant Donald Gregory) [The Imperial Trust for the Encouragement of Scientific and Industrial Research]. Пат. США 2705186, 29.03.55

Безводный $AlCl_3$ в виде свободно текущего порошка получается при действии Cl_2 на один из концов алюминиевого прутка. Тепло, выделяющееся при р-ции, отводится из реакционной зоны за счет охлаждения другого конца массивного прутка. Таким образом, исключается возможность расплавления даже небольших кол-в металла. $AlCl_3$ удаляется из реакционной зоны, причем создаются условия, поддерживающие его в парообразном состоянии. Соответствующее охлаждение и форма конденсатора обеспечивают перевод паров $AlCl_3$ непосредственно в твердое состояние без контакта со стенками. Все операции ведутся в отсутствие влаги. Л. Х.

43770 П. Очистка титана (Purification of titanium) [Imperial Chemical Industries of Aust. and N. Z. Ltd]. Австрал. пат. 164967, 22.09.55

Процесс очистки Ti, содержащего кислород, состоит в обработке Ti кальцием в жидкой среде при т-ре $\geqslant$900° в атмосфере инертных газов. Н. Ш.

43771 П. Тетрахлорид титана (Titanium tetrachloride) [Titan Co. Inc.]. Австрал. пат. 156522, 3.06.54

Железисто-титановый материал, содержащий соединения Mg или Ca, обрабатывают серной или фосфорной к-той; смесь нагревают до образования сухой массы, которую измельчают и хлорируют при повышенной т-ре в присутствии углеродсодержащего восстановительного агента. Полученный $TiCl_4$ возгонкой отделяют от образующегося одновременно сульфата или фосфата Ca или Mg. Л. Х.

43772 П. Способ получения тетраиодида циркония (Verfahren zur Herstellung von Zirkontetrajodid) [Titan Co. Inc.]. Швейц. пат. 302902, 17.01.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6592 (нем.)]

Zr-цианонитрид разлагают паром J_2 при 600—1100° и конденсируют ZrJ_4 при т-ре > 185°. В. Ш.

43773 П. Приготовление растворов полиметафосфата. Айлер, Уолтер (Preparation of polymetaphosphate solutions. Iler Ralph K., Wolter Frederick J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 498811, 29.12.53

Патентуется метод изготовления растворимых полиметафосфатов из соли Карола (Kurrol) обработкой последней, взятой в виде водн. суспензии, при помощи соли катионита. Обработка производится при pH от 5 до 11. Катион ионообменника должен иметь валентность <3 (напр., K^+, Na^+). При такой обработке образуется водн. р-р полиметафосфатов. В. М.

43774 П. Карбидирование торированного вольфрама. (Carbonization of thoriated tungsten) [Radio Corp. of America]. Англ. пат. 700323, 25.11.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 12, 6888 (англ.)]

Элементы из торированного W, применяемые в электронных разрядных приборах, карбидируются в атмосфере паров углеводородов в инертном газе, напр. C_6H_6 в H_2 при высоких т-рах. Элемент обрабатывают этой смесью при 2575 ÷ 2625° K в течение 1 мин., чтобы получить W_2C; затем конц-ия C_6H_6 понижается, а т-ра повышается до 2775 — 2825° K (обработка 2 мин.). При этом углубляется карбидный слой и снижается содержание C до 2,45—3,16 вес. %, образуя «многослойную» карбидную фазу, обладающую хорошими эмиссионными свойствами. К. К.

43775 П. Производство урановых солей. Моррис, Харви (Manufacture of uranium salts. Morris G. O., Harvey B. G.) [Imperial chemical industries, Ltd]. Англ. пат. 696053, 26.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 13, 7458 (англ.)]

Смесь, состоящая из 85 ч. исходного материала U_3O_8, 124 ч. 37%-ной HCl и 152 ч. HNO_3 (уд. вес. 1,42), нагревается в течение 30 мин. После охлаждения р-р разбавляется 500 ч. воды и отфильтровывается небольшое кол-во твердого остатка. Образующий р-р UO_2Cl_2 восстанавливается $SnCl_2$ и после добавления HF получается UF_4. Другой способ р-рения U_3O_8 состоит в медленном добавлении 429 ч. U_3O_8 к нагретой смеси, содержащей 300 ч. H_2SO_4 (98%), 45 ч. HNO_3 (уд. в. 1,42) и 406 ч. H_2O. И. Ф.

43776 П. Процесс производства четырехфтористого урана. Харви, Моррис (Process for the manufacture of uranium tetrafluoride. Harvey B. G., Morris G. O.) [Imperial Chemical Ind. Ltd]. Англ. пат. 696054, 26.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 13, 7458 (англ.)]

Химически чистый UF_4 может быть получен медленным добавлением водн. р-ра HF к суспензии кристаллов $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в горячей воде. После добавления HF кристаллы постепенно растворяются и осаждается UF_4, который (после фильтрации и сушки в течение 16 часов при 100°) содержит 72% U и 22,5% F. Ионов SO_4^{2-} в нем не обнаружено. И. Ф.

43777 П. Осаждение урана (Precipitation of uranium) [National Research Council]. Австрал. пат. 161189, 3.03.55

Процесс осаждения U в нерастворимой форме из водн. р-ров карбонатов щел. металлов включает следующие операции: в р-р вводят гидрирующий катализатор и нагревают, пропуская молекулярный водород или газ, содержащий свободный водород; нагревание ведут в закрытом объеме, в котором общее давление превышает упругость водяного пара над р-ром. Л. Х.

43778 П. Способ и установка для непрерывного производства двуокиси хлора. Кестинг (Kontinuierliches Verfahren und Anlage zur Herstellung von Chlordioxyd. Kesting Edelbert). Пат. ФРГ 924689, 7.03.55 [Papier, 1955, **9**, № 13/14, L71 (нем.)]

ClO_2 получают непрерывным разложением хлората (I) соляной к-той (II). Р-ры I и II пропускают последовательно непрерывным потоком через ряд сосудов (С), расположенных на разных уровнях и снабженных переливными устройствами; по мере протекания через С р-ры нагреваются. Одновременно в противоположном направлении через С пропускают ток инертного газа. Можно также нагревать инертным газом или водяным паром только последний С. В последнем случае газ подводится в предпоследний С. Способ характерен тем, что в С с наиболее низкой т-рой конц-ия ClO_2 наиболее высокая, а разложение I благодаря повышенной т-ре протекает быстрее, но без взрыва. В. Ш.

43779 П. Способ получения соединений марганца. Дин, Фокс (Verfahren zur Herstellung von Manganverbindungen. Dean Reginald Scott., Fox Abraham L.). Пат. ФРГ 922882, 27.01.55

Для получения соединений Mn из руд и материалов, в которых Mn находится в виде металла или MnO, предлагается выщелачивать Mn водн. р-ром, содержащим $\geqslant 18\%$ NH_3 и $\geqslant 2\%$ соли аммония (сульфата, хлорида, нитрата карбоната, или карбамата), при этом получают р-р комплексного соединения Mn с NH_3, содержащий $\geqslant 10$ *г/л* растворенного Mn (в пересчете на $Mg(OH)_2$). Выщелачивание ускоряется восстановителем (способным в р-ре переводить MnO_2 в MnO), который применяется в кол-ве 0,1—3 вес. % от кол-ва в-ва, содержащего Mn (напр., $(NH_4)_2S$, применяемый из расчета 3—15 *кг/т* руды). После отделения р-ра Mn осаждают в виде $MnCO_3$ при т-ре $> 60°$ пропусканием через р-р CO_2, при этом молярное отношение $CO_2 : Mn$ в р-ре всегда поддерживают $> 1,75$. Полученный $MnCO_3$ переводят в MnO_2 многочасовым нагреванием при 150—315° на воздухе или в атмосфере O_2. В. Ш.

43780 П. Производство окиси железа из сернистых руд (Production of iron oxide from sulfhide ores.) [Mond Nickel Co. Ltd.]. Англ. пат. 716588, 6.10.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3492 (англ.)]

Руду, содержащую Ni, измельчают до тонины помола, при которой $\leqslant 20\%$ частиц остается на сите 0,21 *мм*, затем подвергают пенной флотации для отделения пирротина, измельчают до тонины помола, при которой $\leqslant 5\%$ остается на сите 0,074 *мм*, и снова подвергают флотации. На этой стадии концентрат должен содержать $\leqslant 1\%$ Ni, 0,1% Cu, 2,5% SiO_2 и $< 2,5\%$ $Al_2O_3 + CaO + MgO$. Его обжигают во взвешенном состоянии при 650—705°, смешивают с 3—6% Na_2SO_4 с размером частиц 0,21 *мм* и нагревают при 650—705° в атмосфере, содержащей 4,5% SO_2. После охлаждения концентрат выщелачивают водой и получают остаток, содержащий 66% Fe и $< 0,15\%$ Ni. Содержание Ni перед обжигом должно быть $< 1\%$, так как при большем кол-ве его значительно снижается доля Ni, извлекаемого в виде сульфата, и повышается содержание Ni в концентрате. Г. Р.

43781 П. Процесс производства основного сульфата железа. Мак-Кормик (Process for producin- basic iron sulfate. McCormick Walter R., Jr) [National Lead Co.]. Пат. США 2718455, 20.09.55

В процессе переработки рудного концентрата сульфидов металлов (главный компонент — Fe, а также Cu, Ni, Co) патентуется стадия смешения этого концентрата с водой для получения пульпы с 10—40% твердой фазы. Далее эту пульпу нагревают при 205—260° (лучше 216—238°) и давл. 28—102 *ат* в присутствии O_2-содержащего газа при перемешивании в течение 1—3 час. При этом сульфиды окисляются, и большая часть Fe осаждается в виде основного сульфата, который отделяют от р-ра, содержащего сульфаты остальных металлов. Кислотность этого р-ра доводят до 15—50 *г/л* свободной H_2SO_4, вновь повторяют описанную выше обработку и получают в осадке дополнительное кол-во основного сульфата Fe. В. Ш

УДОБРЕНИЯ

43782. Об успехах восстановительных работ за 1954 год на Хыннамском азотно-фосфатном заводе. Ли Дян Ен (1954 년도 공장 복구 건설에서 얻은 몇가지 경험 흥남 비료공장에서. 리 재 영), 과학과기술, Квахак-ка кисуль, 1955, № 5,4—7(кор.)

43783. Мочевина, применяемая в качестве удобрения, и ее свойства. Хардести (Fertilizer urea and its properties. Hardesty John O.), Agric. Chemicals, 1955, **10**, № 8, 50—51, 91, 93, 95, 97 (англ.)

Развитие произ-ва мочевины (М) в США и ее применение в качестве удобрения и в пром-сти. Свойства М, водн. р-ров М и М с NH_4NO_3. Гигроскопичность различных солей, применяемых как удобрения, и их смесей с М при 30°. Р-ции М: образование комплексов М с неорганич. солями, применяемыми в качестве удобрений. Продукты р-ции М с HCHO и р-ры М, применяемые в качестве удобрений. Применение М для произ-ва смешанных удобрений и р-ции, протекающие при этом. Библ. 13 назв. Г. Р.

43784. Аммиачная вода как удобрение. Лоренс (Ammonia liquor as a fertilizer. Lawrence H. M.), Gas J., 1955, **284**, № 4829, 775—778; Gas World, 1955, **142**, № 3724, 1671—1674 (англ.)

Сообщается о полевых опытах, методах, хранилищах и машинах для применения аммиачной воды в качестве удобрения в Англии, а также об экономич. эффекте этого мероприятия. Г. Р.

43785. Новые области применения фосфатов. Миллер (New uses for phosphates. Miller J. G.), Mines Mag., 1955, 45, № 3, 95—98 (англ.)

Обзор применения неорганич. и органич. соединений фосфора в пром-сти и сельском хозяйстве. Е. Б.

43786. Длительные опыты по производству плавленых фосфорных удобрений в полузаводской ванной печи, обогреваемой генераторным газом. I. Опыты по производству плавленых фосфорных удобрений. II. Исследование повреждений кладки печи. Судзуки, Миядзаки, Томики, Кога (石炭ガス法槽窯型炉による熔成燐肥の長期製造試験について. 第1報 本炉による熔成燐肥の製造について. 本炉の炉體煉瓦の損傷狀況について. 第2報. 鈴木明, 宮崎治, 富木正英, 古賀滿), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 4, 261—264 (япон.)

I. Описана обогреваемая генераторным газом печь для произ-ва плавленых фосфорных удобрений и приведены результаты опытов по применению фосфатов, содержащих 31—38% P_2O_5. За 5 месяцев работы содер-

жание P_2O_5, растворимой в 2%-ной лимонной к-те, составляло 97—99% от общей P_2O_5.

II. Приведены фотографии, показывающие состояние кирпичной кладки печи после 2-месячной работы. Е. Б.

43787. Плавленый магниевый фосфат. Соколов А. В., Корицкая Т. Д. В сб.: Исследования по прикл. химии, М.—Л, Изд-во АН СССР, 1955, 313—324

Исследовался плавленый магнезиальный фосфат в качестве удобрения, обеспечивающего потребность растений в P и Mg. В ряде сравнительных опытов установлена целесообразность применения плавленого магнезиального фосфата на ряде почв при достаточной тонине помола. Л. Х.

43788. Производство нитрофосфатов. Хуан Да-хэ (Nitric phosphate production. Huang Tah-Ho), Agric. Chemicals, 1955, **10**, № 11, 45—46, 109, 111, 113 (англ.)

Приведен список з-дов (13 в Европе и 2 в США), вырабатывающих нитрофосфаты, с указанием химизма процессов, производительности, исходного сырья для разложения природных фосфатов и ассортимента продукции. Библ. 34 назв. Е. Б.

43789. Первый венгерский химический комбинат. Полинский (Az elsö magyar vegyikombinát. Polinszky Károly), Természet és társad., 1954, **113**, № 6, 338—341 (венг.)

Приводится описание нового Боршодского хим. комбината (Венгрия), построенного для переработки бурого угля в кокс, используемого для получения газовой смеси, идущей на синтез NH_3. Конечный продукт произ-ва — азотные удобрения. Д. П.

43790. Удобрения, химикаты, медикаменты из Линца. Сообщение об австрийских азотных заводах. — (Dünger, Chemikalien, Arzneimittel aus Linz. Ein Bericht über die Österreichischen Stickstoffwerke.—), Neue Technik und Wirtsch., 1955, **9**, № 12, 315—326 (нем.)

43791. Получение жидких удобрений. Ланггат, Пейн, Арван, Сислер, Бротигам (Formulating liquid fertilizers. Langguth Robert P., Payne John H., Arvan Peter G., Sisler Charles C., Brautigam George F., Jr), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 8, 656—662 (англ.)

Определены максим. содержания $N+P_2O_5+K_2O$ (**I**) в нейтр. жидких удобрениях (ЖУ) с т-рой кристаллизации $< 0°$, полученных из следующих не содержащих нерастворимого остатка материалов: жидкого и водн. NH_3 (**II**), р-ров **II** + NH_4NO_3 (**III**) и **II** + мочевины (**IV**), **IV**, **III** и его р-ра, р-ра **IV** + **III**; H_3PO_4 (**V**) 75%-ной, моно- и диаммонийфосфата; KCl. Для с.-х. культур, не допускающих высокого содержания Cl в удобрениях, вместо KCl применяют K_2SO_4 (что, однако, снижает содержание **I**) или более дорогой KNO_3. Для предупреждения коррозии оборудования, устранения запаха **II** и обеспечения хорошей растворимости NH_4-фосфатов (**VI**) ЖУ должны иметь pH 6,5—7,0, что регулируется применением **II** и **V** в соотношении (вес.) $N : P_2O_5 = 1 : 3$; для получения ЖУ с бо́льшим соотношением $N : P_2O_5$ следует вводить добавочный нейтр. N, напр. **IV** или **III**. При применении **VI** pH регулируется соотношением моно- и дифосфатов (27,5 : 72,5). Приведены диаграммы, показывающие зависимость максим. содержания **I** от исходных материалов и от образования твердой фазы в ЖУ, содержащих **IV** или **III**. Максим. содержание **I** — порядка 30%. Повышение содержания K_2O уменьшает содержание **I**. При большом содержании N максим. содержание **I** ниже в ЖУ, содержащих **III** (ввиду плохой растворимости образующегося KNO_3), чем в ЖУ, содержащих **IV**. Описана опытная установка с реактором из нержавеющей стали и мешалкой производительностью 16—24 *т* в 8-часовую смену. **V** нейтрализовали жидким **II** на 75% или выше, а затем для снижения т-ры добавляли твердые компоненты; продолжительность замеса 30—45 мин. Потери **II** наблюдались только при т-ре кипения. При аммонизации **V** р-рами операции протекают проще и быстрее. Приведены термохим. и температурные данные процесса. Е. Б.

43792. Полное удобрение, содержащее микроэлементы. Курцман (Ein Volldünger mit Spurenelementen. Kurzmann Franz), Garten-Z. Illustr. Flora, 1954, **77**, № 4, 43—44 (нем.)

Дается описание удобрения «шпурофоска», предназначенного для садов и горшечных растений. Удобрение содержит (в %): P10, N 7, K 12, а также Ca и следы B, Cu, Mg, Mn, Zn и др. микроэлементов, и отличается хорошей растворимостью. Разновидности этого удобрения выпускаются с другими соотношениями основных питательных в-в, а также в виде конц. р-ра. Удобрение имеет вид тонкозернистого порошка. П. П.

43793. Применение боратов меди, марганца и цинка как микроэлементного удобрения. Бамберг К. К., Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 7, 79—85 (рез. лат.)

43794 П. Способ получения фосфорного удобрения. Схитил (Verfahren zur Herstellung eines Phosphatdüngemittels. Schytil Franz) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 928408, 31.05.55

Способ разложения природных фосфатов в псевдоожиженном слое отличается тем, что скорость восходящего в печи потока газа постепенно уменьшается. Подаваемый в этот слой фосфат разлагается с выделением F в виде SiF_4 или (при добавлении водяного пара) в виде HF, а затем агломерируется или плавится и падает в нижнюю часть печи. Фосфат и добавки к нему, повышающие т-ру плавления или ускоряющие р-цию разложения, напр. соду, можно применять более грубого помола — крупнее частиц цемента. Обогрев печи можно производить сжиганием твердого, жидкого или газообразного топлива в атмосфере, обогащенной O_2 и содержащей водяной пар, или дополнительно с помощью электроэнергии, напр. вольтовой дуги. Печь состоит из нижней цилиндрич. части с расширением, куда подается воздух (75% O_2), несколько выше впрыскивается вода для охлаждения выгружаемого продукта, которая при этом испаряется, а еще выше подается водяной пар; общее содержание пара в атмосфере печи составляет 50 об.%. Цилиндрич. часть печи переходит вверху в конич. шахту, где находится псевдоожиженный слой, в низ которой подается малозольный уголь; к этой шахте примыкает шахта, расширяющаяся кверху под большим углом, а над ней находится камера с котлом-утилизатором. Выходящие газы направляются через циклон в трубу. Печь футерована огнеупорами из Al_2O_3, MgO или ZrO и, кроме того, в горячей части имеет водяную рубашку. Для пуска служит газовая горелка. Производительность печи 140—200 *т/сутки* смеси фосфата; расход топлива 15 *т*. Продукт с размерами зерен 0,5—1*см* содержит до 95% всей P_2O_5 в усвояемой форме. Г. Р.

43795 П. Производство нитрофосфатов. Пико, Мартен (Manufacture of phosphonitrite fertilizers. Picot Lucien, Martin Yves). Пат. США 2707676, 03.05.55

Способ получения удобрений разложением природного фосфата смесью к-т, содержащей HNO_3, с последующей нейтр-цией полученной пульпы аммиаком отличается тем, что смесь к-т пропускают через змеевик, находящийся в испарителе жидкого NH_3; при

этом смесь к-т охлаждается. Пары NH_3 используются для нейтр-ции пульпы. Е. Б.

43796 П. Способ разложения фосфатных комплексов. Томсен (Method of resolving phosphatic complexes. Thomsen Alfred M.). Пат. США 2716591, 30.08.55

Процесс разложения основного шлака (ОШ), содержащего Fe, Mn и P, или природных фосфатов состоит из следующих стадий: 1) р-ция ОШ с NH_4HSO_4; 2) растворение полученных сульфатов и H_3PO_4 в воде; 3) отделение р-ра от нерастворимого остатка $CaSO_4$ и др.; 4) выпаривание р-ра, кристаллизация сульфатов и отделение их от р-ра H_3PO_4; 5) растворение кристаллов в воде, осаждение Fe, $Al(OH)_3$ при аэрации и добавлении NH_3, а затем (или одновременно) осаждение $MnCO_3$ и $MgCO_3$ действием $(NH_4)_2CO_3$ и отделение осадков; 6) обезвоживание р-ра $(NH_4)_2SO_4$ и нагревание для разложения и получения NH_4HSO_4 и NH_3; 7) конверсия $CaSO_4$, полученного в стадии 3, действием NH_3 и CO_2 с получением $CaCO_3$ и р-ра $(NH_4)_2SO_4$ (последний возвращается в стадию 6); 8) нейтр-ция H_3PO_4 полученным $CaCO_3$, сушка продукта Ca $(H_2PO_4)_2$, содержащего ~50% P_2O_5 и немного SiO_2 и $(NH_4)_2SO_4$ или 8а) нейтр-ция H_3PO_4 аммиаком и кристаллизация NH_4-фосфата. Приведена схема процесса и описаны его варианты. Указаны возможности применения NH_4HSO_4 вместо H_2SO_4: для очистки солей Mg от Ca, для очистки нефти; в коксохим. произ-ве. Е. Б.

43797 П. Способ получения цитратнорастворимых фосфорных удобрений из фосфатов алюминия. Шель (Verfahren zur Herstellung von am noncitratlöslichen Phosphatdüngemitteln aus Tonerdephosphaten. Scheel Kurt) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 903581, 8.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 30, 6808 (нем.)]

Фосфаты алюминия обжигают в смеси с соединениями Mg (РЖХим, 1956, 19802). Продукт обжига быстро охлаждают. На 1 моль P_2O_5, находящийся в фосфате, добавляют < 3, напр. ~1—2 моля MgO. Получают смешанные Mg-Al-фосфаты с высоким содержанием P_2O_5, растворимой в 2%-ном р-ре лимонной к-ты и в нейтр. р-ре лимоннокислого аммония. Е. З.

43798 П. Способ полного перевода фосфорной кислоты природных фосфатов в цитратнорастворимый дикальцийфосфат и отделение последнего. Фольмер (Verfahren zur vollständigen Überführung der in Rohphosphaten enthaltenen Phosphorsäure in citratlösliches Dicalciumphosphat und Isolierung desselben. Vollmer Wilhelm) [Gewerkschaft Victor]. Пат. ФРГ 924989, 10.03.55

Способ разложения природного фосфата азотной к-той с последующей нейтр-цией пульпы аммиаком до pH 8 и осаждением дикальцийфосфата отличается тем, что для сохранения цитратнорастворимой формы P_2O_5 осадок промывают 1,5—2%-ным р-ром $MgSO_4$ при 40°, а затем чистой водой, после чего высушивают (при 100—110°). Продукт содержит 39—39,2% общей P_2O_5, из них 95—96% в цитратнорастворимой форме; соотношение $Ca : P_2O_5 = 2{,}52$. Р-р, содержащий нитраты NH_4 и Ca, перерабатывают известными способами. Е. Б.

43799 П. Способ производства магнезиально-фосфатных шлаков (Procédé de fabrication de scories phosphomagnésiennes) [Union Sidérurgique du Nord de la France]. Франц. пат. 1041647, 26.10.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 1, 102—103 (франц.)]

В конвертер Томаса взамен части извести вводят через инжекторы эмульсию пылевидного сырого, обожжен. или плавленого белого или черного доломита. Е. Б.

43800 П. Способ получения смешанных удобрений. Хадсон (Verfahren zur Herstellung von Mischdüngern. Hudson John Herbert) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 932189, 25.08.55

Природный фосфат разлагают 50—55%-ной HNO_3, взятой в кол-ве, необходимом для перевода $Ca_3(PO_4)_2$ в $Ca(H_2PO_4)_2$ и $Ca(NO_3)_2$ и для разложения всех примесей. К полученной пульпе добавляют водн. р-р или (предпочтительно) кристаллич. $NH_4H_2PO_4$ до молярного соотношения (в массе) $NO_3 : PO_4 = 4 : 3$ и NH_3 с максим. 5%-ным избытком к кол-ву, необходимому для превращения $Ca(H_2PO_4)_2$, $NH_4H_2PO_4$ и $Ca(NO_3)_2$ в $CaHPO_4$ и NH_4NO_3. К массе добавляют такое кол-во сухого готового продукта (при желании также солей калия и др.), чтобы перед гранулированием ее влажность составляла 7—12%. Рекомендуется измельчать природный фосфат до размеров частиц: 100% минус 0,295 *мм* при миним. 75% минус 0,125 и 50% минус 0,076 *мм* и чередовать добавление $NH_4H_2PO_4$ к пульпе с добавлением NH_3. Е. Б.

43801 П. Удобрения для сельскохозяйственных культур, содержащие микроэлементы и отличающиеся различной продолжительностью воздействия на рост растений. Йост (Düngung von landwirtschaftlichen Kulturböden mit Spurenelement-Düngemitteln von zeitlich verschiedener Wirkungsdauer auf das Pflanzenwachstum. Jost Walter). Пат. ФРГ 929553, 30.06.55

Патентуется применение удобрений, получаемых из отходов металлургич. пром-сти, содержащих микроэлементы в виде окислов, металлов и шлаков, и измельченных до различной величины частиц. Е. Б.

См. также: 43734

ПЕСТИЦИДЫ

43802. Химические продукты для сельского хозяйства. Мессинг (Chemicals for agriculture. Messing Richard R.), Agric. Chemicals, 1955, **10**, № 8, 47, 49, 85—88 (англ.)

Обзор. Рост потребления удобрений и пестицидов в США за период 1945—1954 гг. и тенденции развития пром-сти удобрений. Е. Б.

43803. Неорганические соединения мышьяка для сельского хозяйства. Бланкенберг (Compuşii anorganici ai arsenului, în slujba agriculturii. Blankenberg A.), Rev. chim., 1955, **6**, № 9, 473—475 (рум.; рез. русс.)

Перспективы произ-ва неорганич. соединений As в Румынии. Указывается, что наиболее подходящим соединением для нужд с. х. является арсенат Ca. Основным сырьем для получения неорганич. соединений As в стране являются шламы, образующиеся на установках по очистке SO_2 от As при произ-ве H_2SO_4 из колчедана. Описана технология извлечения As_2O_3 из вышеуказанного шлама, а также возникающие при этом трудности. Я. М.

43804. Радиоактивные индикаторы в исследовании инсектицидов. Часть III. Дам (Radioctive tracers in insecticide research. Part III. Dahm Paul A.), Soap and Sanit. Chemicals, 1953, **29**, № 11, 141, 143, 145, 147, 165 (англ.)

Продолжение обзора. Описание работ, выполненных с мечеными инсектицидами, по изучению механизма их действия. Часть II см. РЖХим, 1956, 16628. Д. Ш.

43805. Строение и действие инсектицидов. X. О неконтактноинсектицидных галоидоуглеводородах. Римшнейдер (Konstitution und Wirkung von Insektiziden. Mitt. X: Über den nicht kontakt-insektiziden Halogenkohlenwasserstoff. Riemschneider Randolph), Z. angew. Entomol., 1955, **38**, № 1, 105—118 (нем.)

Для подтверждения гипотезы (часть IX, РЖХим, 1956, 33036) о важности для наличия контактной инсектицидной активности галоидоуглеводородов величины мол. веса (270—480), т. пл. (не > 200°) и хорошей растворимости в липоидах испытаны 69 галоидуглеводородов (родственные ДДТ, ГХЦГ, полученные с помощью диенового синтеза и др.) на нескольких видах насекомых. Описаны способы испытаний, результаты их сведены в таблицы. β, β, β-Трихлор-α,α-*бис*-4-метил-α-нафтилэтан (**I**) получают обработкой 60 *г* хлораля и 450 *мл* H_2SO_4 при 0° и при перемешивании 290 *г* α-метилнафталина. Выход 131 *г*, т. пл. 206°. Аналогично получены β, β, β-трихлор-α, α-*бис*-4-хлор-(**II**), т. пл. 225°, и -4-бром-α-нафтилэтан (**III**), т. пл. 221°. **II** и **III** при обработке щелочью превращаются в соответствующие этиленовые соединения, т. пл. 190 и 224°. α, β-*Бис*-4-хлор-α-нафтилэтилен, т. пл. 225°, образуется восстановлением **II**. Окисление **II** дает 4-хлорнафтойную-1 к-ту, т. пл. 211°. β, β, γ-Трихлор-α, α-*бис*-α-нафтил-*н*-бутан готовят прибавлением при 35° и при перемешивании 7,5 *г* нафталина (**IV**) к смеси 4,8 *г* гидрата α, α, β-трихлормасляного альдегида и 30 *мл* 101%-ной H_2SO_4. Выход 0,4 *г*, т. пл. 200°. Аналогично получают, применяя 98%-ную H_2SO_4, β, β, γ-трихлор-α, α-*бис*-4-хлор-α-нафтил-*н*-бутан, т. пл. 166°, выход 4%, и β,β, γ-трихлор-α, α-*бис*-хлорнафтил-*н*-бутан, т. пл. 210°, выход 17%. 1,2,3,4-Тетрабром-5,6-дихлорциклогексан получают, прибавляя по каплям 100 *г* Br_2 при охлаждении ледяной водой 5 *г* C_6H_6 и одновременно пропуская сильный ток Cl_2. Выход 10 *г*, т. пл. 203°. Одновременным присоединением Cl_2 и Br_2 к хлорбензолу при освещении УФ-светом получают два изомерных 1,1,2,3,4,5,6-тетрабромтрихлорциклогексана, т. пл. 129 и 113°. 1,1,2,3,4,5,6-Гептахлор-4-фторциклогексан (**V**) синтезируют хлорированием 20 *г* фторбензола в течение 10 час. при 20° и при освещении УФ-светом, т. пл. 217°. Из перегоняющегося при 115 130°/0,5—1,0 *мм* продукта хлорирования (**VI**) выделяют гексахлорфторциклогексан. т. пл. 66—67°. Обработкой **V** или **VI** жидким Cl_2 в запаянной трубке в течение 50 недель получают монофторундекахлорциклогексан, т. пл. ~315°. Получение аддукта из гексахлорциклопентадиена (**VII**) и **IV**: 27 *г* **VII** и 50 *г* **IV** нагревают в запаянной трубке в течение 6 дней. Выход $C_{20}H_8Cl_{12}$ 14 *г*. Из реакционной смеси выделяют также в-во $C_{15}H_8Cl_6$, т. пл. 160°. Аддукты **VII** с антраценом (**VIII**): а) при 2-дневном нагревании при 155° 55 *г* **VII** и 18 *г* **VIII** получают 15 *г* $C_{24}H_{10}Cl_{12}$ и 2 *г* $C_{19}H_{10}Cl_6$, т. пл. 150°; б) при 14-дневном нагревании 55 *г* **VII** и 18 *г* **VIII** в трубке при 155° получают 1,1 *г* 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17, 19,19,20,20,21,21,22,22-тетракозахлор-1,4,4a, 4в, 5,8,8a,9в, 10,13,13a,13в,14,17,17в,18в-гексадекагидро-1,4;-5,8;-10,13; -14,17-тетраэндометилентетрабенз-[a, c, h, j]-антрацен, т. пл. > 300°. К. Б.

43806. Влияние наполнителя на стабильность ДДТ в дустах. Вольфсон Л. Г., Мельников Н. Н., Сб. работ Науч. ин-та по удобр. и инсектофунгицидам, 1955, № 156, 64—73

Дан обзор влияния различных факторов и изучено действие наполнителей на стабильность ДДТ. Смесь ДДТ с исследуемыми наполнителями помещали в колбу с газоотводной трубкой и термометром. Выделяющиеся газы улавливали дистилл. водой, в качестве индикатора служил метилоранж. Нагревали 1,5—3 часа, добавляли 10 *мл* спирта, кипятили 15 мин. и определяли Cl^-. Разложение изучалось при 110 и 120°, использовались 5—50%-ные смеси ДДТ с наполнителем. Установлено, что при содержании Fe_2O_3 в наполнителях от 13,3 до 0,73% степень разложения ДДТ практически не меняется, при снижении содержания Fe_2O_3 до 0 37% ДДТ в дустах не разлагается; добавка 10—20% карбонатов Ca или Mg к дустам ДДТ предотвращает разложение последнего. Библ. 33 назв. И. М.

43807. Применение минерально-масляной эмульсии ДДТ против первичных вредителей. Гайченя П. А., Лесное х-во, 1956, № 1, 79—80

43808. Линдан. Данон (Lindan. Danon M.), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 7, 135—136 (хорв.)

В 1912 г. голландский ученый Линден изолировал из ГХЦГ в чистом виде γ- и δ-изомеры. Самым активным является γ-изомер, который (при содержании других изомеров ⩽1%) в 1949 г. назван «линданом». А. С.

43809. Борьба с комарами при помощи дильдрина в виде сухого тумана. Даулинг (An experiment in mosquito control using dieldrin dispersed as a dry fog. Dowling M. A. C.), Trans. Roy. Soc. Trop. Med. and Hyd., 1955, **49**, № 6, 590—601 (англ.)

Описаны опыты по применению дильдрина в виде сухого тумана, получаемого с помощью аэрозольных машин, для борьбы с комарами в помещениях и на открытом воздухе. Стоимость обработки, обеспечивающей высокую смертность комаров в продолжение недели на площади 1 *га*, составляет ~9 долларов. Ю. Б.

43810. Об инсектицидном действии токсафена с учетом действия препарата Т. Х. L. Шмидт (Über den insektiziden Wirkstoff Toxaphen. Unter Berücksichtigung des Doppelwirkstoffes T. X. L. Schmidt Hans Walter), Pharmaz. Zentralhalle, 1955, **94**, № 11, 439—443 (нем.)

Токсафен — нервный яд для большинства насекомых-вредителей — мало опасен для теплокровных и пчел. К. Б.

43811. Опыты по фумигации дибромэтаном в борьбе с вишневой мухой. Джонс (Fumigation tests with ethylene dibromide for the control of cherry fruit fly eggs, larvae and puparia. Jones S. C.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 5, 617—618 (англ.)

Фумигация $C_2H_4Br_2$ вишни в дозе 216 *г* на 28,3 $м^3$ с экспозицией 2 часа полностью уничтожает яйца, личинки и куколки вишневой мухи *Rhagoletis cingulata* (Loew). При обработке дозой 108 *г* на 28,3 $м^3$ и экспозиции 2 часа куколки не погибают. Через 4 дня после фумигации (216 *г* на 28,3 $м^3$) отмечено слабое изменение запаха обработанных плодов. При дозах $C_2H_4Br_2$ > 432 *г* на 28,3 $м^3$ появляется вполне определенный посторонний запах. Ю. Ф.

43812. Эфиры фосфорных кислот, применяемые в качестве инсектицидов. Цепелевич (Estry kwasów fosforowych stosowane jako środki owadobójcze. Cepelewicz Sabina), Farmacja polska, 1955, **11**, № 9, 211—214 (польск.)

Описаны свойства и способы получения 5 фосфорорганич. инсектицидов: ТЭПФ, ГЭТФ, октаметил, тиофос и потазан. С. Я.

43813. Изучение применения малатиона на цитрусовых. Джонсон, Томпсон (Studies on the use of malathion on citrus. Johnson Roger B., Thompson W. L.), Citrus Ind., 1955, **36**, № 9, 10—11, 16 (англ.)

Малатион в дозах 0,36—0,6 *кг* 25%-ного смачивающегося порошка или 0,125—0,25 *л* 57%-ного концентрата для эмульсий на 100 *л* воды эффективен против некоторых щитовок и клещиков, повреждающих цитрусовые во Флориде. К. Б.

43814. Обзор применения и действия средства RSV, защищающего растения от повреждения животными. Берр (Bericht über die Anwendung und Wirkung des Wildverbiß- und Schälschutzmittels RVS. Berr A.), Anz. Schädlingskunde, 1955, **28**, № 11, 166—168 (нем.)

Описаны опыты по применению отпугивающих средств RVS (Regensburger Verbiß-und Schälschutzmittel) для защиты растений от зайцев, серн и мышей. К. Б.

43815. **Борьба с амбарным долгоносиком и другими вредителями с учетом интересов пивоварения и изготовления солода. Мендль** (Kornkäfer- und Schädlingsbekämpfung unter Berücksichtigung der Brauerei- und Mälzereibelange. Mändl Bernhard), Brauwelt, 1956, **B96**, № 3, 25—30 (нем.)

Рассмотрены вопросы применения инсектицидов в пивоваренном произ-ве для борьбы с амбарным долгоносиком *Calandra granaria* и другими вредителями при хранении зерна. Даны требования, предъявляемые к инсектицидам, и методика оценки их пригодности. Лучшим инсектицидом автор считает «Доминон». И. М.

43816. **Борьба с личинками комаров около жилых помещений. Эллиотт** (Larvicidal control of peridomestic mosquitoes. Elliott R.), Trans. Roy. Soc. Trop. Med. and Hyg., 1955, **49**, № 6, 528—542 (англ.)

Изучен метод борьбы с помощью ДДТ, дильдрина (I), ГХЦГ и линдана (II) с личинками комаров *Aedes aegypti* Linn. и *Culex fatigans* Weid в водоемах. При применении в виде водн. и спирт. р-ров и водн. суспензий наиболее эффективными оказались суспензии I и II. Активность I и II при применении их в виде таблеток с содержанием активного начала 16% сохраняется более года. Ю. Б.

43817. **Инсектициды для борьбы с насекомыми на овцах и их влияние на ценность шерсти. Райт, Дейвис** (Insecticides for body-strike prevention in sheep and their effects on wool values. Wright P., Davis E. C.), Austral. Veterin. J., 1955, **31**, № 9, 242—243 (англ.)

Изучено влияние инсектицидов на качество волокна, густоту, длину и цвет шерсти. Овец одного срока стрижки опрыскивали 2 раза с одной стороны до насыщения шерсти и увлажнения кожи одной из эмульсий: 0,1%-ной дильдрина, 0,5%-ной токсафена, 1%-ной ДДТ, 0,05%-ной ГХЦГ (контроль — вода). В конце опыта выстригали по 200 *г* шерсти с обработанной и необработанной стороны овцы и сравнивали. Установлено, что обработка снижает качество шерсти менее чем на 2%, что не может препятствовать применению инсектицидов. М. Г.

43818. **Биология свекловичной мухи и меры химической борьбы с ней. Миссонье** (Remarques biologiques et essais de traitements chimiques contre la mouche de la betterave («*Pegomyia betae*» Curt.). Missonnier J.), Compt. rend. Acad. agric. France, 1955, **41**, № 15, 669—673 (франц.)

Описаны цикл развития мухи *Pegomyia betae* Curt. и меры борьбы с ней. Уничтожение *P. betae* целесообразно проводить в стадии личинки. При полевых испытаниях эффективными оказались эмульсии паратиона (I), метилпаратиона, дильдрина (II), ГХЦГ, токсафена и суспензии I и II. С. И.

43819. **Вопросы пищевой гигиены при борьбе с амбарным долгоносиком с помощью фосфористого водорода. Фёйерзенгер** (Lebensmittelhygienische Fragen der Kornkäferbekämpfung mit Phosphorwasserstoff. Feuersenger M.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, **51**, № 12, 293—296 (нем.)

Зерно, обработанное таблетками, выделяющими PH_3, должно перед помолом содержать $\leqslant 50$ *мг* PH_3 на 1 *т*. Такое же ограничение содержания необходимо установить для получаемых при помоле, пылевид. отходов, применяемых в качестве корма скоту. Ю. Б.

43820. **Бактериостатические свойства некоторых производных ДДТ. Мур, Бабл** (Bacteriostatic properties of some derivatives of DDT. Moore Joseph E., Jr, Bubl Edward C.), Proc. Soc. Exptl Biol. and Med., 1955, **90**, № 1, 259—260 (англ.)

На 5 видах микроорганизмов изучено бактериостатич. действие различных конц-ий следующих спиртов и кетонов, родственных ДДТ: бензофенона, 4,4′-дихлор-, 4,4′-диметокси-, 4,4′-дихлор-3,3′-динитро-, 4,4′-дихлор-3,3′-диамино-, 4,4′-диметиламино- и 4-фтор-3-метилбензофенонов; 4-хлорфенил- и фенил-2-тиенилкетонов, бензгидрола, 4,4′-дихлор-, 4,4′-диметокси-, 4,4′-диметиламино-, α-метил-4-фтор-3-метил-, 4,4′-дихлор-3,3′-динитро- и 4,4′-дихлор-3,3′-диаминобензгидролов, 4-хлорфенил-2-тиенилметанола, фенил-2-тиенилметанола, 1,1-*бис*-(4-хлорфенил)-, 1,1-*бис*-(4-метоксифенил)-, 1-фенил-1-(2-тиенил)- и 1-(4-фтор-3-метилфенил)-1-фенилэтанолов; 1,1-*бис*-(4-хлор-3,5-динитрофенил)-этана, *бис*-(4-хлорфенил)-уксусной к-ты. Опыты проводили в чашках Петри на агаре с выдержкой 2—5 час. при 25°. Кетоны оказались не активными при 0,25 *мг/мл*. Спирты более активны при значительно низших конц-иях. Большинство из испытанных в-в защищают от *Candida albicans*. 4,4′-дихлорбензгидрол полностью подавляет ее рост при 0,14 *мг/мл*. М. Г.

43821. **Сорбиновая кислота как фунгистатическое средство при различных pH для плесени, выделенной из земляники и томатов. Бенек, Фейбиан** (Sorbic acid as a fungistatic agent at different pH levels for molds isolated from strawberries and tomatoes. Beneke E. S., Fabian F. W.), Food Technol., 1955, **9**, № 10, 486—488 (англ.)

Сорбиновая к-та (I) на глюкозопептоновой среде в конц-иях 0,01—0,10% при pH 3,5 и 7 и на земляничном пюре (ЗП) (pH 3,3 и 4,0, конц-ии 0,025, 0,05 и 0,075%) испытывалась против грибков, выделенных из плодов томатов и ягод земляники. Некоторые расы *Penicillium*, *Alternaria* и *Aspergillus* показали небольшой рост при pH 4 в среде, содержащей 0,05% I, и еще меньший при pH 3,3. Если в качестве среды применяли томатный сок (ТС), рост всех грибков, за исключением одного вида *Aspergillus*, подавлялся при pH 4,4 0,05%-ной I. 0,075%-ная I подавляет рост грибков в различных средах, в том числе в ЗП и ТС при естественных pH этих продуктов. Наиболее важные грибки, вызывающие гниение земляники (*Botrytis* и *Rhizopus*) и гниение томатов (*Colletotrichum*, *Fusarium*, *Rhizopus* и *Rhizoctonia*), подавляются 0,025%-ной I. К. Б.

43822. **Обработка плодов цитрусовых для борьбы с гнилью. Калаван, Де-Вулф, Уэтерс, Клоц, Кристиансен** (Treatments for the control of brown rot of citrus fruits. Calavan E. C., DeWolfe T. A., Weathers L. G., Klotz L. J., Christiansen D. W.), Citrus Leaves, 1955, **35**, № 11, 8—9 (англ.)

Описаны результаты обработки цитрусовых плодов и деревьев в Калифорнии для уничтожения гнили бордоской жидкостью в различных соотношениях, смесями сульфатов Zn и Cu с известью, тонкоизмельченной Cu в смеси с окисью Cu и известью, хлорокисью Cu и каптаном. Потери от гнили значительно снижаются после обработки. Рекомендуется производить обработку плодов перед наступлением дождей или сразу после первых дождей. Обработка каптаном эффективна 12 недель. С. И.

43823. **Перманганат калия как средство для обработки питомников сосны против выпревания. Гибсон** (Potassium permanganate as a seed bed treatment against damping off in pines. Gibson I. A. S.), E. Afric. Agric. J., 1955, **20**, № 3, 176—177 (англ.)

Исследовалась возможность применения $KMnO_4$ для предотвращения выпревания сосновых саженцев *Pinus patula* и *Pinus radiata* в питомниках. Обработка $KMnO_4$ участков, зараженных грибками, дает незначительный эффект для *P. radiata* и отрицательный для *P. patula*, что объясняется увеличением pH почвы от 6,8 до 7,8 вследствие быстрого восстановления $KMnO_4$ в ней. Н. А.

43824. Химические средства борьбы с сорняками. Накаидзе (სარეველებთან ბრძოლის ქიმიური საშუალებანი. ნაკაიძე ი.), საქართველოს კოლმეურნე, Сакартвелос колмеурне, 1954, № 4, 24 (груз.)

Популярная статья. Ю. Б.

43825. Химическая борьба с сорняками кукурузы дополнительно к агрономической обработке. Мопа (Le désherbage chimique des cultures de maïs-grain complément des façons d'entretien (Béarn). Maupas M. A.), Compt. rend. Acad. agric. France, 1955, **41**, № 11, 520—525 (франц.)

Описано применение динитрофенолята аммония и 2,4-Д и ее производных для борьбы с сорняками кукурузы. К. Б.

43826. Сравнение трех методов уничтожения деревьев в лесу с помощью 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты. Йокела, Лоренз (A comparison of three methods of eliminating cull trees from woodlands with 2,4,5. t. Jokela J. J., Lorenz Ralph W.), J. Forestry, 1955, **53**, № 12, 901—904 (англ.)

Для выявления наиболее эффективных и экономичных методов применения 2,4,5-Т в борьбе с отбракованными и сорными деревьями в лесу разработаны 4 способа обработки: а) полив земли у оснований деревьев, имеющих диаметр ствола (ДС) 7,5—25 *см*, до проникновения препарата в почву на глубину 45 *см*; б) инъекция препарата в ствол деревьев (ДС 7,5—25 *см*) с помощью спец. аппарата, производимая на высоте, равной величине ДС; в) то же для деревьев с ДС 25—50 *см*; г) обработка препаратом надрезов на стволе, нанесенных топором (ДС 25—50 *см*). Для обработки деревьев использован р-р, содержащий 1,8 *кг* пропиленгликольбутилового эфира 2,4,5-Т в 100 *л* керосина. Методы «а» и «б» более эффективны, но менее экономичны в сравнении с методами «в» и «г». Применение более конц. р-ров значительно повышает эффективность метода инъекций. Ю. Б.

43827. Химические средства борьбы с кустарниками как мера улучшения пастбищ. Бельков В. П., Зеланд М. Г., Земледелие, 1956, № 2, 87—90

43828. Опрыскивание мульчированных земляничных посадок гербицидами. Даниэлсон, Паркер (Pre-application spraying of straw-berry mulches with herbicides. Danielson L. L., Parker M. M.), Food Packer, 1955, **36**, № 12, 28—29 (англ.)

Зимнее мульчирование посадок земляники, значительно повышающее урожай ягод, затрудняется при наличии сорняков. Предложен хим. метод борьбы с сорняками при мульчировании с помощью, β-2,4-дихлорфеноксиэтилсульфата Na (I), взятого в комбинации с изопропил-N-3-хлорфенилкарбаматом (II). При норме расхода 2,24 *кг* I на *га* и 1,12 *кг* II на *га* достигается удовлетворительное подавление сорняков и не снижаются качество и урожай земляники. Ю. Б.

43829. Химическая борьба с ***Croton sparsiflorus*** **Mor. Сривастава, Шарма** (Chemical control of *Croton sparsiflorus* Mor. Srivastava R. C., Sharma S. L.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **B42**, № 3, 123—127 (англ.)

Для борьбы с многолетним сорняком *Croton sparsiflorus*, покрывающим значительные площади в Индии, применены различные препараты 2,4-Д, 2,4,5-Т и 2М-4Х. З. Н.

43830. Химическое прореживание фруктов. Тенембаум (El raleo quimico de la fruta. Tanembaum Leon I.), Rev. Fac. agron., 1954, **30**, № 1, 51—57 (исп.; рез. англ.)

Для уничтожения цветов на фруктовых деревьях с целью прореживания фруктов испытаны динитро-*о*-*втор*-бутилфенол (I) и α-нафтилуксусная к-та (II) в конц-иях 12,5 и 20 *мг/кг*. I уничтожает все обработанные цветы и применяется в период цветения, II уничтожает 50% завязей и применяется через 1—3 недели после цветения. Необходимо подробное изучение действия II на различные сорта фруктов. С. И.

43831. Влияние обработки гидразидом малеиновой кислоты на качество клубней репы (*Brassicae rapa* L.). Чаудхри, Бхатнагар (Effect of maleic hydrazide on the keeping quality of turnips (*Brassica rapa* L.). Choudhri R. S., Bhatnagar Vijai B.), Indian J. Hortic., 1955, **12**, № 1, 1—5 (англ.)

Повышение урожая репы и некоторое подавление роста вегетативной массы отмечено при опрыскивании 6-недельных сеянцев репы (*Brassicae rapa* L., N. O. *Cruciferae* var. Snowball), 0,05 и, особенно, 0,1%-ными р-рами гидразида малеиновой к-ты (I) при норме расхода р-ра 450 *л/га*. Опрыскивание 0,2%-ным р-ром I несколько снижает урожай. Вкусовые качества репы, обработанной I, улучшаются. Ю. Б.

43832 Д. Синтез новых инсектицидов из производных дитиофосфорной кислоты. Владимирова И. Л. Автореф. дисс. канд. хим. н., Науч. ин-т по удобр. и инсектофунгицидам, М., 1956

43833 Д. Экспериментально-гигиеническое изучение пищевых сельскохозяйственных культур, обработанных некоторыми инсектицидами. Андронова Г. П. Автореф. дисс. канд. мед. н., 1-й Моск. мед. ин-т, М., 1956

43834 Д. Изыскание не содержащих ртути протравителей семян хлопчатника. Андреева Е. И. Автореф. дисс. канд. с.-х. н., Науч. ин-т по удобр. и инсектофунгицидам, М., 1956

43835 П. Способ производства ГХЦГ (Process for the production of hexachlorocyclohexane) [Riedel de Haën, A.-G.]. Англ. пат. 694405, 27.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 1, 324 (англ.)]

4 *кг* ГХЦГ (30—50% γ-изомера) получают после отгонки C_6H_6 от охлажденной до 30° смеси продуктов р-ции 10 *кг* C_6H_6 и 3,3 *кг* Cl_2 при облучении зеленым светом (4900—5800 А). Н. П.

43836 П. Способ получения смеси изомеров ГХЦГ, обогащенной γ-изомером. Хей, Уэбстер (Verfahren zur Gewinnung eines γ-reichen Hexachlorcyclohexanisomerengemisches. Hay Jean Kerr, Webster Kenneth Clive) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 894992, 29.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 50, 11530 (нем.)]

Смесь изомеров ГХЦГ экстрагируют на холоду жидкими гомологами C_6H_6, напр. смесью толуола с ксилолами, так, чтобы растворить γ-изомер, а α-изомер оставить нерастворенным; γ-изомер выделяют из экстракта отгонкой р-рителя или осаждением, напр. добавлением петр. эфира. В. У.

43837 П. Получение ГХЦГ. Бауэр (Benzene hexachloride preparation by chlorination. Bauer Oscar W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 496816, 13.10.53

Способ увеличения содержания γ-изомера в реакционной смеси, получаемой прямым хлорированием C_6H_6 при облучении актиничным светом заключается в проведении хлорирования при 5—60° (в частности, 10—30°) и поддержании конц-ии свободного Cl_2 в реакцион-

ной массе в пределах от $[(t/40)+0{,}05]$ *г* до $[(t/16)+0{,}7]$ *г* на 100 *мл* массы (t — т-ра р-ции в сантиградусах). Хлорирование ведут до содержания ГХЦГ 25—35%, затем отделяют непрореагировавший C_6H_6 от смеси изомеров ГХЦГ и возвращают вместе со свежим бензолом на хлорирование. Н. П.

43838 П. Получение γ-ГХЦГ. Трайон (Production of gamma isomer of benzene hexachloride. Tryon Philip F.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2673857, 30.03.54

Для получения чистого γ-ГХЦГ технич. смесь, содержащую γ- и α-ГХЦГ (γ : α > 2), растворяют в 1,4-диоксане (**I**), р-р охлаждают и отделяют образующиеся кристаллы молекулярного комплекса γ-ГХЦГ·**I**. При нагревании комплекс разлагается на γ-ГХЦГ и **I**. Б. М.

43839 П. Способ получения ГХЦГ с повышенным содержанием γ-изомера. Трайон (Method for the recovery of benzene hexachloride of enhanced gamma isomer content. Tryon Philip F.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2673883, 30.03.54

Неочищенный ГХЦГ перемешивают с C_5— C_8-алканом или циклоалканом (0,5—1 *мл* на 1 *г* ГХЦГ) при 20—30°, удаляют нерастворившийся ГХЦГ, р-р упаривают, растворяют остаток в 1,4-диоксане (0,2—0,8 *мл* на 1 *г* остатка), охлаждают и получают кристаллы *бис*-(γ-ГХЦГ) 1,4-диоксана. Маточный р-р упаривают, полученный 2-й остаток растворяют (0,5—2 *мл* на 1 *г* остатка) в C_1 — C_4-спирте и выделяют из последнего кристаллы ГХЦГ с повышенным содержанием γ-изомера. Б. М.

43840 П. Метод очистки ГХЦГ. Томас, Стейджер, Мак-Комби (Method of deodorizing benzene hexachloride. Thomas Howeth J., Stager Raymond M., McCombie Horace R.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 493566, 9.06.53

Способ дезодорирования ГХЦГ с одновременным повышением конц-ии в нем γ-изомера состоит в введении исходного в-ва в масляную баню (жидкие углеводороды с т. кип. 110—400°) в кол-ве, большем, чем это необходимо для образования насыщ. при 80—150° (предпочтительно 100—120°) р-ра, выдерживании бани при этой т-ре, отделении нерастворившегося ГХЦГ, выдерживании фильтрата при 80—150° (предпочтительно при 110—120°, но не ниже т-ры кипения бани) до прекращения выделения резко пахнущих паров, охлаждении содержимого бани и фильтровании выделившегося осадка очищ. продукта с высоким содержанием γ-изомера. Л. Г.

43841 П. Удаление запаха и вкуса неочищенного ГХЦГ (Procédé pour améliorer l'odeur et la saveur de l'hexachlorocyclohexane brut) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1070807, 17.08.54 [Ind. chim., 1955, **42**, № 453, 122 (франц.)]

ГХЦГ очищают обработкой водн. р-ром поверхностноактивного в-ва (алкиларилсульфоната и т. д.). Е. К.

43842 П. Способ очистки ГХЦГ. Бёдеккер, Хеймонс, Шульце (Verfahren zur Reinigung von Hexachlorcyclohexangemischen. Boedecker Friedrich, Heymons Albrecht, Schulze Konrad) [Riedel-de-Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 916949, 23.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2535 (нем.)]

Смесь обрабатывают струей водяного пара в присутствии окислителя, в частности $KMnO_4$, а также с добавкой $CaCO_3$, $MgCO_3$, MgO в качестве антикоррозийных средств. Из ГХЦГ, содержащего 55% γ-изомера, получают белый крупнокристаллич. практически лишенный запаха продукт с т. пл. 89—116°. Я. К.

43843 П. Средство борьбы с вредителями. Шотте, Гёрниц, Шёлькопф, Браше, Эберт (Schädlingsbekämpfungsmittel. Schotte Herbert, Görnitz Karl, Schöllkopf Karl, Brasche Georg von, Ebert Robert). Пат. ГДР 7002, 2.04.54

В качестве инсектицидов применяются α-, γ- или δ-изомеры ГХЦГ или их смеси, свободные от β-изомеров. 5%-ные дусты и препараты для опрыскивания (ПО) α-ГХЦГ по силе инсектицидного действия на гусениц серой моли, амбарного долгоносика (АД), стеблеводку (С) и вишневую муху лишь незначительно уступают 5%-ной смеси γ-δ-ГХЦГ. 6,25%-ный препарат, содержащий смесь α- и β-ГХЦГ, малоактивен, а 20%-ный препарат β-ГХЦГ практически неактивен. При испытании на гусеницах непарного шелкопряда, гусеницах капустницы, комнатных мухах, АД и С дусты и ПО, содержащие 5% смеси изомеров ГХЦГ, свободной от β-изомера, незначительно уступают по активности 2%-ному препарату γ-ГХЦГ, тогда как 20%-ный β-ГХЦГ неактивен. Ю. Б.

43844 П. Способ изготовления β-гексахлортетрациклододекадиена (Verfahren zur Herstellung von β-Hexachlortetracyclododecadien) [Arvey Corp]. Швейц. пат. 295916, 1.04.54 [Chimia, 1954, **8**, № 8, 204 (нем.)]

Инсектицидный β-гексахлортетрациклододекадиен (**I**) получают взаимодействием циклопентадиена с 1,2,3,4,5,7-гексахлорбицикло-[2,2,1]-2,5-гептадиеном. К. Б.

43845 П. Вещества для борьбы с вредителями, особенно клещами, и метод их получения. Хафлигер (Agents for the control of pests, particularly mites and process for their production. Hafliger Franz) [J. R. Geigy A.-G., Basle]. Канад. пат. 509249, 18.01.55

Состав для борьбы с клещами содержит инертный разбавитель и в качестве активного начала алкиловый (напр., метиловый, этиловый и пропиловый) эфир 4,4'-дихлорфенилгликолевой к-ты. З. Н.

43846 П. Соли O-замещенных динитрофенолов с аминами. Баркер (Amine salts of O-substituted dinitrophenol. Barker Christopher H.) [Pest Control Ltd.]. Канад. пат. 491004, 3.03.53

Инсектицидный водн. р-р дициклогексиламиновой соли 2,4-динитро-*о*-циклогексилфенола получается взаимодействием в шаровой мельнице водн. суспензии 2,4-динитроциклогексилфенола (получается измельчением в-ва с водой в присутствии эмульгаторов) с эквимолекулярным кол-вом дициклогексиламина. Е. Р.

43847 П. Производство октаалкилтетрамидов пирофосфорной кислоты. Паунд, Сондерс (Production of bis-(bis-dialkylamino-phosphorous) anhydrides. Pound Denis W., Saunders Bernard C.) [Pest Control Ltd]. Канад. пат. 505498, 31.08.54

Способ состоит во взаимодействии безводн. C_1— C_8-диалкиламина (напр., $(CH_3)_2NH$) с р-ром $POCl_3$ в инертном р-рителе и обработке получен. продукта водой с третичным амином, напр. пиридином. З. Н.

43848 П. Получение эфиров фосфорной кислоты. Кассади (Preparation of phosphate esters. Cassaday J. T.), [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 699522, 11.11.53

Соединения общей ф-лы $(R^1O)(R^2O)\,P(S)\,SCH(COOR^3)$-$CH_2\,COOR^4$ (**I**), где R^1 и R^2 — алифатич. (**II**) или ароматич. углеводородные радикалы (**III**), R^3 и R^4 — H, **II**, **III** или их галоид производные получаются р-цией в-ва общей ф-лы $(R^1O)\,(R^2O)P(S)SH$ (**IV**), с малеиновой или фумаровой к-тами или соответствующими моно- или диэфирами этих к-т в следующих р-рителях: спирты, кетоны, алифатич. эфиры, диметиловый эфир этиленгликоля, диоксан, бензол, толуол, ксилол, нитробензол,

хлорбензол, $CHCl_3$, CCl_4 и триалкилфосфаты. В качестве катализаторов применяют третичные амины, напр. триэтиламин, триизопропиламин, три-*н*-бутиламин или три-2-этилгексиламин, а как антиполимеризационные агенты — гидрохинон, пирокатехин, резорцин, пирогаллол или флороглюцин. Примеры: I ($R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = C_2H_5$) готовят р-цией IV ($R^1 = R^2 = C_2H_5$) и диэтилового эфира фумаровой к-ты; I ($R^1 = R^2 = R^3R^4CH_3$) получают взаимодействием IV ($R^1 = R^2 = CH_3$) и диметилового эфира малеиновой к-ты. Приготовлены I, в которых R^1, R^2, R^3 и R^4 — различные комбинации следующих радикалов; метил, этил, *н*-пропил, изопропил, *н*-бутил, изобутил, 2-хлорэтил, аллил, 2-этилгексил, 2-бутилоктил, фенил, *н*-децил, *н*-октадецил, *втор*-амил, *н*-гексил, *н*-октил, *н*-додецил, олеил, цетил, церил, циклогексил и нафтил. I применимы как инсектициды, фунгициды, пластификаторы, ингибиторы коррозии, флотореагенты и добавки к нефтяным продуктам. К. Б.

43849 П. **Средства для уничтожения мух и других насекомых.** Джиллетт (Lethal moulds for fly and like destruction. Gillett C. A.). Австрал. пат. 162859, 2.06.55

Препараты для уничтожения мух и других насекомых готовятся в брикетах, имеющих форму матриц. Инсектицидное действующее начало для придания ему твердой консистенции применяется в смеси с наполнителями и равномерно распределяется в препарате. Верхние слои препарата по мере ослабления их инсектицидных свойств удаляются. Брикеты имеют отверстия, в которые помещают приманку. Ю. Б.

43850 П. **Бисчетвертичные аммониевые соединения и способ их получения** (Composés d'ammonium biquaternaires et procédé de préparation de ces composés) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius und Brüning]. Франц. пат. 1038506, 29.09.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 1, 130 (франц.)]

Соединения, обладающие фунгицидными и поверхностноактивными свойствами, получают р-цией галоидалкилов с в-вом общей ф-лы: 4-RR'N-2,3,5-$YC_6H_7-(CX_2)_n - C_6H_7$-4RR'-2,3,5-Y, где $n = 1-5$, X — H или CH_3, R и R' — алкил. П. К.

См. также: Родентициды: синтез 43153; действие 13723Бх, 13724 Бх; механизм действия 13318Бх. Инсектициды: синтез 43226; анализ 43581, 43582; произ-во 44448, 44454, 44464, 44465; предохранение текстиля 44617; борьба с паразитами животных 13702Бх; привлекающие в-ва 13713Бх; механизм действия 14197Бх; техника безопасности 45822, 45835; токсикология 14149Бх, 14150Бх. Бактерициды и фунгициды: синтез 43096, 43126, 43222; анализ 43583; произ-во 44447, 44523, 44675; четвертичн. аммониевые гермициды 44668; обеззараживание воды 44126—44129, 44162; консервир. древесины 45103; консервирование пищевых продуктов 45381, 45382, 45511, 45517; дезинфекция помещений 44736; биол. свойства 13548Бх; из растений 13667Бх. Регуляторы роста: произ-во 44383; действие 13670—13675Бх, 13677Бх, 13679Бх, 13680Бх, 14104Бх; механизм действия 13676Бх, 13678Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

43851. **Технический прогресс в электрохимической промышленности.** Эрнйельм (Utveckling på den elektrokemiska fronten. Örn Hjelm R.), Tekn. kemian aikakauslehti, 1955, **12**, № 20, 696, 699 (швед.; рез. англ.)

Обзор состояния электрохим. пром-сти в Финляндии. В. Л.

43852. **Условия образования кристаллического надсернокислого аммония в непрерывном процессе.** Василевский, Кобылчик (Warunki tworzenia się krystalicznego nadsiarczanu amonowego w procesie ciągłym. Wasilewski L., Kobylczyk A.), Przem. chem., 1955, **11**, № 5, 241—246 (польск.; рез. русс., англ.)

Изложены условия, необходимые для получения $(NH_4)_2S_2O_8$ путем электролиза кислого р-ра $(NH_4)_2SO_4$, описаны метод и устройство для непрерывного процесса. Перечислены р-ции, протекающие на электродах и в межэлектродном пространстве, и указано влияние на них ряда факторов: материала электродов, D тока, состава и уд. веса электролита. Установлено, что в системе $(NH_4)_2SO_4-H_2SO_4-(NH_4)_2S_2O_8-H_2O$ растворимость $(NH_4)_2S_2O_8$ уменьшается с увеличением конц-ии $(NH_4)_2SO_4$ и H_2SO_4. Восстановительные р-ции на катоде устраняют, изготовляя его из Pt, Ni, Pb, Al или графита. Высокая $D_а$ и низкая $D_к$ ускоряют образование $(NH_4)_2S_2O_8$ при отношении их поверхности 1 : 4. Остальные условия: т-ра электролита <15°, конц-ия NH_4HSO_4 820—855 *г/л*, D тока 1,15 *а/см²*, уд. вес электролита 1,40—1,42. Уменьшение плотности электролита, а также постоянная высокая конц-ия NH_4HSO_4 способствуют образованию крупных, быстро оседающих кристаллов $(NH_4)_2S_2O_8$. С. Я.

43853. **Электролитическая рафинировка серебра.** Джильо (Elettroraffinazione dell'argento. Giglio G. de), Elettrificazione, 1953, 4, № 9, Supplemento Elettrochimica 1—3; № 11, Supplemento Elettrochimica 6 (итал.)

Шлам, полученный при электролитич. рафинировании Cu, промывают декантацией, фильтруют, обжигают пасту с целью перевода Cu в CuO. Последняя растворяется в 15%-ной H_2SO_4. Улетающие при обжиге Sb, Se и Te улавливаются отдельно. В результате этих операций получают серебро с содержанием 98,5% Ag и 1% Au. Дальнейшая электролитич. очистка дает Ag чистотой до 99,9%. Даны чертежи основной ячейки и аппаратурно-технологическая схема. З. С.

43854. **Некоторое обсуждение важных моментов процесса полировки шарами.** Колер (Some considerations of importance in ball burnishing. Kohler Arthur, S.), Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1954, **41**, 155—159 (англ.)

Рассматривается влияние различных факторов на полировку металлов при помощи шаров с целью улучшения качества полируемой поверхности, в частности, роль твердости и степени шероховатости поверхности, давления шаров, их взаимосвязь и т. п. З. С.

43855. **Технология жидких полировочных смесей.** Туайнинг (The technology of liquid buffing compositions. Twyning Robert V.), Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1954, **41**, 238—242 (англ.)

Обсуждается влияние различных факторов на устойчивость и полировочные свойства жидких абразивных эмульсий. З. С.

43856. **О замедлителях и активаторах травления.** Росси-Ланди (A propos des inhibiteurs et accélérateurs de décapage. Rossi-Landi G.), Métallurgie et constr. méc., 1955, **87**, № 2, 125, 127 (франц.)

Общие сведения о хим. травлении стали и органич. травильных присадках. Е. З.

43857. **К вопросу электрополировки меди в фосфорной кислоте. Сообщение 2. Об участии кислорода в процессе электрополировки.** Фортунатов А. В., Гурвич Н. М. **Сообщение 3. О механизме про-**

цесса электрополировки. **Фортунатов А. В., Финкельштейн А. В.** Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1955, 42, 9—15, 17—24

2. Определялся анодный выход по току (АВТ) при электрополировке Cu в р-рах H_3PO_4 уд. в. 1,50; 1,56; 1,65 и 1,76 при различных режимах. Установлено, что АВТ тем меньше, чем выше конц-ия к-ты, а для одной и той же конц-ии — чем продолжительнее опыт и чем больше максим. напряжение на ванне во время процесса. Предлагается объяснение механизма процесса электрополировки. Эффект выравнивания поверхности Cu связан с образованием CuO и последующим растворением ее в электролите.

3. Исследовано изменение потенциала медного анода во времени при электрополировке Cu в H_3PO_4 различной конц-ии (11,2; 12,4; 13,6 *M*) и при различных *D* в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Зависимость потенциала Cu-анода φ от плотности тока i может быть выражена ур-нием: $\varphi = a + b \lg i$, где a и b — константы, причем a растет с увеличением конц-ии H_3PO_4, а b от нее не зависит. Выдвинуто представление о механизме электролитич. полировки меди как процессе, проходящем через образование окиси меди с последующим растворением ее в H_3PO_4. Сообщение I см. Уч. зап. СГУ, 1952, XXX, 40. П. Щ.

43858. Химическое и электролитическое полирование поверхностей. Гривель (Le polissage chimique et électrolytique des surfaces. Grivel P.), Prometal, 1955, 7, № 47, 570—579 (франц., нем.)

Приведены результаты сравнительных исследований полирующих свойств электролитов, предложенных для хим. полирования Cu и ее сплавов. Латуни, нейзильбер, сплавы Cu-Ni и Cu хорошо полируются хим. путем в электролите состава (в об.%): H_3PO_4 (уд. в. 1,7) 40, CH_3COOH (уд. в. 1,05) 40, HNO_3 (уд. в. 1,42) 20 с добавкой 0,01% HCl, а бронзы (Cu-Sn-Zn и Cu-Sn) — в электролите (в об.%): H_3PO_4 (уд. в. 1,7) 30, CH_3COOH (уд. в. 1,05) 5, HNO_3 (уд. в. 1,42) 65 с добавкой 1,0% NaCl + 5% H_2O. Обсуждаются также вопросы электрополировки указанных металлов и сплавов. Указаны возможные области применения хим. и электрополировки металлов. П. Щ.

43859. Электролитическая полировка серебра. Баташев К. П., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1953, № 6, 98—106

Для электрополировки Ag рекомендуется электролит Шпитальского состава (в *г/л*): 20 AgCN и 30 KCN, т-ра 18—25°, время 3—5 мин. Съем металла при этом составляет 2—3 μ. Регулировку процесса рекомендуется проводить по значению анодного потенциала. Установление необходимого потенциала анода в 1 *в* производится постепенно в течение 20—30 сек. В дальнейшем потенциал остается устойчивым и не требует регулирования. Допустимое колебание величины потенциала не превышает ±0,1 *в*. Катодная поверхность при электрополировке должна быть в 5—10 раз больше анодной. Указывается, что сплавы Cu-Ag с содержанием Ag ⩾ 94% должны полироваться как чистый металл. Электрополировку сплавов, содержащих 87,5% Ag, рекомендуется проводить после предварительного их серебрения. Высказан взгляд на механизм электрополировки Ag, согласно которому основным фактором, определяющим процесс сглаживания поверхности, является преимущественный разряд на ее выступах ионов гидроксила. Е. Д.

43860. Электролитический способ полировки алюминия. Баташев К. П., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1953, № 6, 113—120

Изучена электрополировка (Э) Al в сернофосфорнохромовом электролите (I) состава (в вес.%): H_3PO_4 (уд. в. 1,60) 82, H_2SO_4 (уд. в. 1,84) 12 и CrO_3 6. Показано, что в процессе работы повышается уд. вес электролита и снижается предельная *D*. Оптимальное сглаживание Al-поверхности происходит при потенциале 2,5—2,7 *в* по отношению к водородному электроду, причем это значение не меняется в процессе продолжительной работы электролита. I обладает высокой рассеивающей способностью. Э производится после механич. обработки и обезжиривания Al в 1%-ном р-ре NaOH при 60—70° в течение 2—5 мин. Э осуществляется при 95—100°, напряжении между анодом и медным вспомогательным электродом 1,4 *в* и продолжительности 5—15 мин. Процесс Э в I не требует электролитич. оксидирования и уплотнения оксидной пленки. Показана возможность получения высокого коэфф. отражения при Э в I и высокой коррозионной стойкости полированного Al. Обсуждаются теории Э и высказывается мнение об электрохим. природе электролитич. сглаживания поверхности металлов, а именно, об определяющей роли разряда анионов на выступах металлич. поверхности. З. С.

43861. Электролитическая полировка никеля и никелированных изделий. Баташев К. П., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1953, № 6, 107—112

Приводятся результаты исследования электрополировки (Э) Ni и гальванич. Ni-покрытий в р-рах: 1) H_2SO_4 (уд. в. 1,6—1,66); 2) в смеси H_2SO_4 и H_3PO_4; 3) в смеси H_2SO_4 и глицерина. Снятием анодных поляризационных кривых установлено: а) выравнивание поверхности анода, как и для стали, происходит на 2-м перегибе анодной поляризационной кривой; б) с разбавлением H_2SO_4 или повышением т-ры увеличивается D_a, при которой наступает 2-й перегиб кривой; в) добавка H_3PO_4 к H_2SO_4, а также глицерина к H_2SO_4, повышает D_a, необходимую для Э. Для Э никелированных и никелевых изделий целесообразней применять H_2SO_4. Для первых рекомендуется применять H_2SO_4 (уд. в. 1,65), в котором толщина снимаемого металла минимальна. Гальванопокрытия могут полироваться непосредственно после покрытия с предварительной тщательной промывкой и сушкой. Поверхность Ni-изделий до Э предварительно должна быть подготовлена до 6—8-го класса чистоты, затем обезжирена, тщательно промыта и высушена. Оптимальный режим полировки: D_a 10—30 *а/дм²*, т-ра 30°, время 3—5 мин.; толщина снимаемого металла составляет 6—10 μ. Приводятся величины анодного выхода по току в H_2SO_4 (уд. в. 1,64) на отдельных участках анодной поляризационной кривой. Е. Д.

43862. Электролитическая полировка стали. Баташев К. П., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1953, № 6, 121—164

Исследована электрополировка (Э) стали в сернолимоннокислом (I), фосфорно-глицериновом (II) и серно-фосфорно-хромовом (III) электролитах. Показана возможность Э стальных изделий в I и II, но во II Э происходит лишь при высоких т-рах и *D*. III состава (в вес.%): H_3PO_4 (уд. в. 1,6) 82, H_2SO_4 (уд. в. 1,84) 12, CrO_3 6, обладает хорошими полирующими свойствами, высокой длительностью работы (1000—1200 *а-ч/л*) и позволяет полировать различные марки стали. В процессе работы III происходит возрастание уд. веса от 1,65 до 1,83 и вязкости от 9 до 38 *спуаз* и уменьшается электропроводность от 0,326 до 0,194 *ом/см*. Режим Э задается лишь величиной анодного потенциала, который для углеродистой стали составляет 3,2—3,4 *в* по сравнению с вспомогательным Cu-электродом. Показано, что величины напряжений и плотностей тока не могут служить показателем качества Э, так как они меняются в зависимости от состава электролита и срока его службы при одинаковом качестве Э, и что наиболее надежным способом регули-

рования Э является измерение анодного потенциала. Корректировка III осуществляется добавкой свежего электролита, воды и р-ра $H_2SO_4 + CrO_3$ (100 *г* $H_2SO_4 +$ + 50 *г* CrO_3 на 1000 *а-ч*). Показано, что III может частично регенерироваться непосредственно в процессе Э путем введения дополнительного Pb-анода, на котором происходит окисление Cr^{3+} до Cr^{6+}. Описаны применяемое при Э оборудование, технологич. схема процесса, неполадки в процессе Э и их устранение, а также некоторые технико-экономические показатели процесса Э стали в III. Обсуждается механизм Э металлов и высказывается мнение, что главным фактором, обеспечивающим большую *D* на выступах по сравнению со впадинами, является разряд анионов на выступах растворимого анода, наступающий при достижении максимально возможной конц-ии ионов растворяющегося металла в прианодном слое. Разряд анионов у выступов разрушает прианодный слой и поддерживает конц-ию р-ра, обеспечивающую более быстрое растворение выступов до полного их исчезновения. З. С.

43863. Анодирование поверхности алюминия для получения поверхности с отражающими свойствами. Лисбоа-Рамос, Лагарриги-Монт (Tratamento anódico do aluminio para obtenção de superficies refletores duraveis. Lisboa Ramos Mariano, Lagarrigue Mont Jorge), Rev. mens. inds. brasileiras ol hos mundo, 1953, **21**, № 245, 60 (порт.)

43864. Об анодном травлении клише. Глушко В. Д., Сб. тр. Укр. н.-и. ин-та полигр. пром-сти, 1954, вып. 3, 88—101

Для анодного травления цинкового клише может быть применен электролит состава (в *г/л*): $ZnCl_2$ 200, CrO_3 15, H_2SO_4 конц. 5 *мл*, H_2O 1 *л*. Условия травления: расстояние между анодами 20—25 *см*, катод — свинцовая проволока в керамич. свече, D_a 25 *а/дм²*, частота смывок через 2 мин. Электролит дает достаточно равномерное травление, обеспечивает стабильность процесса, устраняет образование осадка и необходимость частой фильтрации. Указывается, что за 6 месяцев работы 40-*л* ванна не требовала корректировки и фильтрации. На дне ванны не было обнаружено никакого осадка, а электролит оставался чистым и прозрачным. Разработан копировальный р-р, обеспечивающий устойчивость копировального слоя «горячей эмали» при анодном травлении. Он готовится следующим образом: смесь 100 *г* столярного клея и 350 *мл* H_2O после 24 час. набухания подогревают до полного растворения, затем добавляют предварительно профильтрованный р-р состава: H_2O 500 *мл*, 10%-ный спиртовой р-р канифоли 200 *мл*. После тщательного перемешивания в смесь добавляют 150 *мл* H_2O и 13 *г* $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Присутствие канифоли в хромоклеевом р-ре не изменяет технологич. процесс изготовления копий. Е. Д.

43865. Анодирование и окрашивание алюминия и его сплавов. I, II, III, IV. Массюэ-Гро (Anodizado y coloreado del aluminio y sus aleaciones. I, II, III, IV. Massuet Grau Vicente), Metalurgia y electr., 1954, **18**, № 207, 45—49; 1955, **19**, № 208, 72—76; № 209, 60—65; № 210, 58—64 (исп.)

I. Описаны хим. и электрохим. методы анодирования Al и его сплавов; свойства анодированного слоя: внешний вид, структура, твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, диэлектрич. свойства.

II. Предварительная подготовка поверхности перед анодированием: механич., хим. и электролитич. полировка, обезжиривание и декапирование.

III. Влияние плотности тока, т-ры электролита и продолжительности процесса на свойства анодированного слоя. Монтаж деталей.

IV. Окрашивание анодированных деталей из Al и его сплавов. Ванны, применяемые для окрашивания, т-ра красильного р-ра. А. Г.

43866. О новом способе улучшения светостойкости органических окрасок и анодно-оксидированного алюминия. Шпейзер (Über ein neues Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von organischen Färbungen und anodisch oxydiertem Aluminium. Speiser C. Th.), Aluminium (Düsseldorf), 1955, **31**, № 1, 8—9 (нем.)

Новый способ состоит в том, что вместо наполнения окрашенных анодных пленок в воде или р-рах ацетатов Ni и Co применяют последующую обработку в р-рах $(CH_3COO)_2Pb$, $CuSO_4$, $ZnCl_2$, $Cr_2(SO_4)_3$ при т-ре кипения в течение 30 мин. Конц-ия р-ров 2,5—5 *г/л*. При такой обработке в окрашенной пленке протекают следующие процессы: 1) закрытие пор пленки, происходящее вследствие гидратации и изменения структуры пленки и осаждения продуктов гидролиза солей (гидроокисей металлов); 2) образование комплексных соединений между металлом соли, в которой производилось наполнение, и молекулами красителя, причем могут возникать как простые, так и двойные металлич. комплексы. П. Щ.

43867. Микроскопическое исследование электродной поверхности. Часть I. Окисная пленка алюминия. (I). Муракава (電極の表面狀態に關する研究第報 アルミニウムの酸化皮膜について.I.村川享男), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc., Japan, 1955, **23**, № 7, 355—359 (япон.; рез. англ.)

Микроскопическим методом изучено влияние неоднородностей поверхности на свойства окисной пленки Al. Al-образцы чистотой 99,90% электролитически полировались в 70%-ном р-ре H_3PO_4 и меднились в течение 20 сек. в 25%-ном р-ре $CuSO_4$. Cu выделялась лишь по границам зерен, где, по мнению автора, концентрируются загрязнения. На прокатаном образце Al медь осаждалась вдоль деформированных границ зерен. Остальные неоднородности, как напр. текстурные, играют меньшую роль, чем загрязнения. Метод можно использовать для контроля дефектов в окисной пленке Al. З. С.

43868. Испытание анодных покрытий. Нахтигалль (Prüfung anodischer Überzüge. Nachtigall E.), Neue Technik und Wirtsch., 1954, **8**, № 10, 276—279 (нем.)

Описано устройство прибора для определения толщины анодных окисных пленок на Al. Принцип действия прибора основан на определении пробивного напряжения пленки. Питание прибора осуществляется от сети переменного тока напряжением 220 *в*. Напряжение на пленку подается через трансформатор, с помощью которого его можно плавно увеличивать от 0 до 1200 *в*. Латунный штифт, конец которого имеет форму полусферы, контактирует с поверхностью пленки при постоянной нагрузке, равной 40 *г*. Толщина анодной пленки определяется по калибровочной кривой. Различий в значениях напряжения пробоя для пленок, наполненных в воде и не наполненных, нет, если эти пленки хорошо высушены. Влажные пленки (напр., сразу после анодирования) обладают проводимостью, и для них не обнаруживается явление пробоя. Для сухих пленок практически наблюдается линейная зависимость между толщиной пленки и напряжением пробоя в пределах толщин от 5 до 25 μ. При увеличении толщины пленки на 1 μ напряжение пробоя возрастает примерно на 27—30 *в*. П. Щ.

43869. Основы гальваностегии. 3. Строение атома. 4. Изотопы. 5. Трансмутация. 6. Валентность. 7. Формулы. Серота (Science for electroplaters. 3. Within the atom. 4. Isotopes. 5. Transmutation. 6. Valency.

7. Formulas. Serota L.), Metal Finishing, 1955, 53, № 5, 67—69, 75; № 6, 103—105; № 7, 64—66; № 8, 62—64; № 9, 86—87, 90; № 10, 62—64 (англ.) Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 23010. М. М.

43870. **Блестящее золочение. Ринкер** (Bright gold plating. Rinker Edwin C.), Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1953, 40, 19—25 (англ.)
Описаны способ электроосаждения и свойства блестящих Au-покрытий. Осаждение Au производится из электролита, содержащего (в *г/л*): KCN 80—90, металлич. Au в виде комплексной соли 8, блескообразующее в-во в виде неорганич. комплексов благородных металлов 12. Отмечается, что конц-ия металлич. Au и свободного цианида может колебаться в интервале ±20%, не влияя на качество Au-покрытий. Т-ра может меняться от 6,5 до 32°, но оптимальный интервал т-р 15—21°. Электролиз производится с перемешиванием и фильтрацией электролита. $D_к$ 0,65 *а/дм²*, но оптимальный интервал $D_к$ 0,3—0,5 *а/дм²*. Аноды из нержавеющей стали, соотношение поверхности анода к катоду 5 : 1 или 10 : 1. Выхода по току 95—96%. Для получения блестящих осадков необходимо тщательно следить за чистотой поверхности и электролита, а для лучшей сцепляемости на поверхность латуни, Cu и Ni наносить подслой обычного Au перед блестящим. Осадки блестящего Au имеют ряд преимуществ перед обычными Au-покрытиями, в частности они более равномерны по толщине (отношение металла на краях и в центре образца составляет 1,3 по сравнению с 2—3,4 для обычных Au-осадков), имеют большую твердость (H_B 116), лучше сопротивляются износу (~на 40%) и коррозионным воздействиям (вследствие большей равномерности покрытия). Отмечается большая экономичность описанного процесса по сравнению с обычным золочением, что в связи с более высокими качествами Au-покрытий представляет большой экономич. интерес. З. С.

43871. **О получении цианистого золота. Вогринц** (Zur Herstellung von Gold (I) cyanid. Wogrinz A.), Metalloberfläche, 1954 B8, № 11, 162 (нем.)
При нагревании Na [Au(CN)$_4$] с соляной к-той был получен осадок AuCN, содержащий примесь металлич. золота. Чистый AuCN можно получить по р-ции: $Na[Au(CN)_2] + HCl \rightarrow AuCN + NaCl + HCN$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 49461. С. К.

43872. **Разложение цианидов в водных растворах. Мейер, Мьюрака, Серфасс** (Decomposition of cyanides in aqueous solutions. Meyer W. R., Muraca R. F., Serfass E. J.), Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1953, 40, 72—78 (англ.)
Рассматриваются факторы, вызывающие разложение цианидов (I) в водн. р-рах, и приведены колич. результаты исследования потери I вследствие разложения. Хим. разложение I происходит вследствие: а) гидролиза с образованием HCN ($NaCN + HOH \rightleftarrows NaOH + HCN$) или с образованием аммиака ($NaCN + 2HOH \rightarrow HCOONa + NH_3$); б) окисления до цианата ($^1/_2O_2 + CN' = CNO'$); в) взаимодействия с углекислотой с образованием карбонатов ($NaCN + H_2O + CO_2 \rightarrow NaHCO_3 + HCN$); г) образования комплексных ионов (ферроцианидов); д) окисления до C_2N_2 ($2CuSO_4 + 8NaCN \rightleftarrows 2Na_2Cu(CN)_3 + 2Na_2SO_4 + C_2N_2$). Показано, что присутствие NaOH в р-ре NaCN сильно уменьшает разложение I: при комнатной т-ре в разб. р-рах с 90 до 5% и в конц. с 17 до 0,8%, причем больше чем вдвое увеличивается период полуразложения. Гидролиз I во времени происходит по экспоненциальной кривой. Р-ция (б) в небольшой степени протекает при соприкосновении р-ра I с воздухом, а особенно сильно — в присутствии окислителей. В процессе электролиза разложение I по р-ции (б) усиливается, особенно в случае нерастворимых анодов (угольных) и при высоких *D* (10 *а/дм²*). На растворимых анодах (Cu или Zn) образование NaCNO значительно меньше. Показано сильное увеличение кол-ва образующихся карбонатов при увеличении *D* от 1 до 10 *а/дм²*. З. С.

43873. **Оценка методов удаления карбонатов. Моджеска** (Evaluation of carbonate removal methods. Modjeska Scott R.), Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1953, 40, 79—82 (англ.)
Обсуждаются образование и роль карбонатов в цианистых электролитах и способы их удаления из р-ров. Отмечается, что метод вымораживания непригоден для удаления K_2CO_3, и что наилучшим способом является осаждение посредством $Ca(OH)_2$. З. С.

43874. **Электролиты для блестящего никелирования. Сач** (Bright nickel plating solutions. Such T. E.), Electroplat. and Metal Finish., 1955, 8, № 10, 347—350 (англ.)
Рассматриваются особенности процесса электроосаждения блестящих Ni-покрытий: специфичность материалов, оборудования и технологич. схемы, особенности процесса подготовки поверхности перед никелированием, а также подготовка блестящей Ni-поверхности перед хромированием и методы контроля качества блестящих Ni-осадков. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 26261. З. С.

43875. **Свойства и области применения плотных никелевых осадков. Осуолд** (Properties and uses of heavy nickel deposits. Oswald J. W.), Electroplat. and Metal Finish., 1955, 8, № 11, 379—383 (англ.

43876. **Новые тенденции развития в области хромирования. Детнер** (Neuere Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet der Chromabscheidung. Dettner Hainz W.), Metalloberfläche, 1953, 7, № 10. B149—B151(нем.)
Обзор. В ванны хромирования предлагается вводить соединения фтора (380 *г/л* CrO_3 + 1,3 *г/л* HF, 350 *г/л* CrO_3 + 1,7 *г/л* H_2SiF_6, 1—7 *г/л* BF_3), $SrSO_4$, NaOH и т. д. Эти добавки увеличивают выход по току и улучшают качество осадка. Библ. 24 назв. М. М.

43877. **Металлографические исследования гальванических осадков хрома. Кох, Хейн** (Metallographische Untersuchungen an galvanisch abgeschiedenen Chromniederschlägen. Koch L., Hein G.), Metalloberfläche, 1953, 7, № 10, A145—A148 (нем.)
Исследовалось строение осадков твердого Cr, полученных из ванны состава (в *г/л*): CrO_3 300, H_2SO_4 3, при $D_к$ 4 *а/дм²* и т-ре 50°. Осадки травились в горячем конц. р-ре H_2SO_4 и исследовались при увеличении 600 поляризованным и обычным светом. Обнаружена нестабильная гексагональная β-модификация, переходящая в кубическую. М. М.

43878. **Фильтрация растворов хромовой кислоты. Ледфорд, Гилберт** (Filtering of chromic acid solutions. Ledford R. F., Gilbert L. O.), Plating, 1955, 42, № 9, 1151—1155 (англ.)
Рассматриваются источники попадания различных загрязнений в Cr-электролит и роль процесса фильтрации для успешного электроосаждения, особенно при размерном хромировании, а также применяемое оборудование и материалы, устойчивые к действию CrO_3. Описан способ очистки р-ров CrO_3 от загрязнений, заключающийся в окислении Cr^{3+} перманганатом с последующей фильтрацией р-ра для удаления MnO_2 и других взвесей, а затем ионном обмене. Показано, что после очистки р-ров CrO_3 обработкой $KMnO_4$ и фильтрации происходит снижение сопротивления электролита и улучшение качества Cr-покрытий. З. С.

43879. **Покрытия из Sn-сплавов. Бриттон** (Tin alloy coatings. Britton S. C.), Metal Ind., 1955, 87, № 25, 510—511 (англ.)

В последние годы много внимания уделяется проблеме замены обычного декоративного Ni-Cr-покрытия другими декоративными покрытиями, из которых наиболее многообещающими являются Ni-Sn и Cr-покрытия. Описаны результаты коррозионных испытаний покрытий из сплавов Sn. Для испытаний стальные пластины покрывались бронзой, содержащей 10% Sn, затем Ni и Cr. Другая серия стальных пластин покрывалась Ni-Sn-сплавом с подслоем Cu или бронзы. Общая толщина покрытия составляла 25,4—40,8 μ. Испытания проводились как в континентальных, так и в морских климатич. условиях и показали, что Cr-покрытия, нанесенные прямо на подслой бронзы, являются неудовлетворительными, они растрескиваются, шелушатся и приобретают цвет бронзы. Несколько улучшает качество покрытия подслой Ni толщиной 2,5 μ. Весьма хорошими качествами обладают Cr-покрытия с подслоем бронзы толщиной 15 μ, на которую нанесен слой Ni такой же толщины. Бронзово-никель-хромовые покрытия общей толщиной 30 μ меньше подвергались коррозии, чем Ni-Cr-покрытия толщиной 40,8 μ. Ni-Sn-покрытия оставались блестящими как при нанесении их прямо на сталь, так и при применении подслоя меди или бронзы. На поверхности пластин появились отдельные пятна коррозии, но при применении подслоя Cu или бронзы их число значительно снижалось. Толщина подслоя в различных опытах изменялась от 12,6 μ до 20 μ, а суммарная толщина покрытия — от 25,4 μ до 40,8 μ. В своих опытах авторы не отмечают большого помутнения Ni-Sn-покрытий по сравнению с хромовыми, но считают, что в некоторых условиях такое явление может иметь место из-за большего сцепления продуктов коррозии никеля с Ni-Sn-покрытием, чем с хромовым. Среди образцов, защищенных от прямого действия атмосферных осадков, менее помутневшими оказались образцы, покрытые Ni-Sn-сплавом. И. Е.

43880. Лужение алюминия. Исследование процесса контактного лужения. Брайан (Plating tin on aluminium. Research on simple chemical displacement process. Bryan J. M.), Metal Ind., 1953, **83**, № 23, 461—463 (англ.)

Предварительно Al травится в щел. ванне. Затем наносится слой Sn из ванны, содержащей соль Рошеля, $SnCl_2$ и NaOH. Предполагается, что положительная роль соли Рошеля заключается в том, что в присутствии комплексных ионов уменьшается конц-ия ионов Sn, вследствие чего снижается скорость образования покрытия и уменьшаются потери Sn за счет гидролиза и осаждения $Sn(OH)_2$. При добавлении клея и желатины качество покрытия улучшалось. При 70°, pH 7,3 и продолжительности лужения ≈4 мин. отрыв покрытия толщиной ≈5 μ от Al происходил под нагрузкой ≈240 *кг/см²*. Дополнительное покрытие слоем Sn толщиной ≈10 μ, осажденным в течение 4 мин. при комнатной т-ре и $D_к$≈3,8 *а/дм²* в электролите, содержащем (в *г/л*): Sn 30, H_2SO_4 (уд. в. 1,84) 70, крезолсульфоновой к-ты 50, клея 2, не повлияло на величину адгезии. Для р-ров, содержащих анионы Sn, оптимальные результаты были получены при травлении Al в течение 5 мин. в холодном р-ре NaOH (50 *г/л*) с последующей обработкой в смеси, состоящей из 300 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,75) и 200 *мл* конц. HNO_3, в продолжении 5 мин. при 60—65° и при осаждении Sn в р-ре Na_2SnO_3 (100 *г/л*) в течение 1 мин. при 55°. По сравнению с Na_2SnO_3 при применении K_2SnO_3 покрытия получались более блестящими, обладавшие повышенными адгезионными свойствами и имевшие меньше пузырей. Е. З.

43881. Нанесение электролитических покрытий на магний. Де-Лонг (Electroplating on magnesium. DeLong H. K.), Trans. Inst. Metal Finish., 1952—1953, **29**, 201—216, Discuss. 217—226 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 16711.

43882. Нанесение электролитических покрытий на сплав бериллий-медь. Морана (Plating of beryllium copper. Morana S. J.), Plating, 1955, **42**, № 9, 1144—1148 (англ.)

Рассматриваются свойства и применение сплава Be-Cu и способ нанесения на поверхность изделий из Be-Cu покрытий из Cd, Ag и Cr. Особенность процесса нанесения покрытий заключается в необходимости особо тщательной очистки поверхности Be-Cu в различных к-тах (H_2SO_4, HNO_3) после термич. обработки и хорошей промывки. З. С.

43883. Нанесение электролитических покрытий на молибден. Корбелак (Plating on molybdenum. Korbelak A.), Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1953, **40**, 90—97 (англ.)

Рассматриваются различные способы нанесения металлич. покрытий на поверхность Mo, и описывается электролитич. процесс нанесения покрытий с высокой сцепляемостью, заключающийся в следующем. Сильно окисленная поверхность Mo подвергается электролитич. очистке в 10%-ном р-ре NaOH переменным током при напряжении 25 *в* в течение 20 сек. После промывки Mo анодно травится в р-ре H_2SO_4 (конц. или разб. в соотношении 2 ч. к-ты на 1 ч. воды) при напряжении 24 *в* для конц. и 10 *в* для разб. р-ра, *D* 10—30 *а/дм²*, время 30 сек. и т-ра 20—32°. При этом Mo становится блестящим и покрывается пленкой окиси голубого цвета. После травления Mo-поверхность промывается в воде и в щел. р-ре (Na_3PO_4 или NaOH), что способствует лучшей сцепляемости, а затем опять следует промывка в воде, в 10%-ном р-ре H_2SO_4 и в воде. Затем в обычной Cr-ванне на Mo-поверхность наносится Cr при $D \sim 15$ *а/дм²* в течение 60 сек. (можно наносить и более толстые осадки). Т-ра при хромировании должна быть не <50°. После хромирования и промывки в воде производится никелирование в хлористом электролите при $D \sim 5$ *а/дм²* для лучшей сцепляемости (удовлетворительные результаты получаются и при 2,5 *а/дм²*). После хромирования на поверхность можно нанести любое покрытие. Высказывается мнение, что промежуточный слой Cr на Mo способствует хорошей сцепляемости различных металлов с Mo вследствие близости кристаллич. структур и коэфф. термич. расширения Cr и Mo. З. С.

43884. Нанесение электролитических покрытий на пористые металлы. Молер (Electroplating on porous metal. Mohler J. B.), Metal Finish., 1955, **53**, № 11, 70—73 (англ.)

Описаны недостатки электролитич. покрытий, нанесенных на пористую металлич. поверхность, причины их возникновения и способы предупреждения путем соответствующей предварительной обработки пористой поверхности или применения комнатной т-ры в технологич. процессе. З. С.

43885. Контакты, получаемые путем электроосаждения. Куинн (Electroplated contacts. Quinn P.), Metallurgia, 1955, **52**, № 311, 115—120 (англ.)

Описываются условия работы контактов, обсуждаются требования, предъявляемые к материалу контактов (отсутствие окисных пленок на поверхности, тугоплавкость, хорошая проводимость при различных т-рах и т. д.). Им отвечают Au, Ag, Os, Ir, Pd, Pt, Rh. В ряде случаев могут применяться Ni и Sn. Приводятся данные о максим. толщине слоя указанных металлов, а также о некоторых физ. свойствах гальванич. осадков. И. Е.

43886. Простой кулонометрический метод для определения толщины оловянных покрытий. Монвуазен, Ле-Блан (A simple coulometer method for tin coating determination. Monvoisin J.,

LeBlanc M.), Tin and Uses, 1955, № 33, 3—5 (англ.)

Описан прибор для измерения толщины Sn-покрытий, основанный на определении скорости растворения Sn в р-ре HCl, и способ проведения измерений. Прибор дает возможность легко и достаточно точно определять толщину Sn-покрытий, причем толщина свободного Sn и связанного в сплав с подкладкой определяется раздельно. З. С.

43887. **Измерение толщины электролитических покрытий методом анодного растворения. Уэйт** (Thickness of electrodeposited coatings by the anodic solution method. Waite C. F.), Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1953, **40**, 113—118 (англ.)

Описаны способ и прибор для измерения толщины Cr-покрытий, нанесенных на Cu, методом анодного растворения Cr в 10%-ном р-ре NaOH. Показано, что метод дает более точные результаты по сравнению с ранее применявшимся растворением Cr в р-ре HCl (к-та). Метод может успешно применяться также для определения толщины Cu, Zn, Cd и Ni на стали, Ni на Cu, Cr на Ni. З. С.

43888. **Электронный толщемер. Бреннер, Гарсия-Ривера** (An electronic thickness gage. Brenner Abner, Garcia-Rivera Jean), Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1953, **40**, 106—112 (англ.)

Описан электронный прибор для измерения толщины металлических покрытий, основанный на скин-эффекте. Интервал измеряемых толщин зависит от частоты применяемого тока. Для тонких покрытий применяют высокую частоту, а для толстых — более низкую. Покрытия толщиной больше глубины проникновения нельзя измерять этим методом. Показано, что при частоте 2 *Мгц* можно достаточно точно измерять толщины до 48 μ, а при частоте 100 *кгц* — до 152 μ. З. С.

43889. **Проводимость электролитных ванн. Ясногородский И. З.,** Автомоб. и тракт. пром-сть, 1954, № 4, 19—24

Рассматривается влияние на электропроводность электролитов отдельных факторов, как-то: т-ры, скорости циркуляции электролита, расстояния между электродами, поверхности электродов и конструкции ванн. Разбираются условия равномерного нагрева в зависимости от характера распределения силовых линий. Н. Б.

43890. **Обработка некоторых электролитов для электроосаждения методом ионного обмена. Тупер** (The treatment of certain plating solutions by ion exchange. Tooper Edward B.), Plating, 1955, **42**, № 11, 1416—1420 (англ.)

Описан принцип очистки р-ров для хромирования и анодирования от некоторых загрязнений методом ионного обмена, а также промывных вод для регенерации накапливающихся в них дефицитных или удаления вредных солей. З. С.

43891. **Примеси в воде и гальванопокрытия. Смит** (Water impurities and electroplating. Smith James Boyd), Metal Finishing, 1953, **51**, № 2, 69—72, 74 (англ.)

Описаны методы очистки (умягчение и деминерализация) воды, употребляемой в гальванич. процессах, и применяемое для этого оборудование. М. М.

43892. **Фирма «Нанкервис» ввела в эксплуатацию самый большой в мире цех гальванопокрытий.**— (Nankervis installs world's largest plating plant.—), Metal Finish., 1955, 53, № 11, 118—122 (англ.)

В цехе защитно-декоративных (Cu-Ni-Cr-) покрытий автоматы для покрытия и генераторы расположены на 2-м этаже, а все другое оборудование — на 1-м. Благодаря этому вся система является открытой и доступной. Ванны для гальванопокрытий немного возвышаются над уровнем пола 2-го этажа, так как частично проходят сквозь междуэтажное перекрытие и крепятся спец. приспособлениями. Цех оборудован тремя прямолинейными автоматами. И. Е.

43893. **Отделка приборов для контроля и автоматизации промышленных процессов.**— (Industrial instrumentation and automatic control call for a high standard of finishing.—), Industr. Finsh. (London), 1955, 9, № 89, 222, 224, 226 (англ.)

Описываются способы отделки различных деталей приборов для контроля и автоматизации промышленных процессов. И. Е.

43894. **Состояние производства титана. Фудзита** (チタニウム工業の現狀. 藤田榮一), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, 23, № 11, 591—599 (япон.)

Обзор методов получения Ti электролизом расплавов. Библ. 42 назв. М. М.

43895 П. **Аккумуляторные пластины** (Accumulator. Plates) [National Lead Co.]. Австрал. пат. 165018, 22.09.55

Активная масса пластин свинцово-кислотных аккумуляторных батарей состоит в основном из окиси свинца с небольшой добавкой поливинилового спирта. Н. С.

43896 П. **Электролитический способ заточки проволоки** (Verfahren zum elektrolytischen Zuspitzen. eines Drahtes) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Швейц. пат. 305128, 1.03.55 [Metalloberfläche, 1955, 9, № 12, A190— B191 (нем.)]

Обрабатываемая проволока (П) содержит 0,1—3 вес.% мелкодисперного изолирующего материала (ИМ) с размером зерен <10 μ, который трудно растворяется в электролите и тем самым обеспечивает равномерную плотность тока и очень маленький радиус острия. ИМ, с одной стороны, не должен образовывать однородную компактную пленку и тем самым затруднять доступ электролита к П, с другой стороны, он должен изолировать участки поверхности, не подлежащие травлению. ИМ может применяться в виде обвертки вокруг П или может быть соединен с П. Хорошие результаты получены при обработке вольфрамовой П, содержащей 0,15—0,5% ThO. Установка состоит из емкости, в которой П толщиной 120 μ закрепляются в клемме, соединенной через реостат с положительным полюсом источника тока. Катод расположен под П. В качестве электролита служит 40%-ный р-р KOH. Сила тока на одной П 20 *ма* при напряжении 2 *в*. После непродолжительного времени наблюдается падение тока, указывающее на наличие большого кол-ва растворенного металла. При этом на П образуется острие, под которым остается скелет из ThO. Я. М.

43897 П. **Способ последовательного меднения, хромирования железных листов и полос. Бек** (Verfahren zur galvanischen Erzeugung von mit Kupfer—, Nickel — und Chromschichten überzogenen Blechen oder Bändern. Beck Hans). Пат. ФРГ, 926580, 21.04.55

Способ нанесения коррозионностойкого гальванич. покрытия заключается в меднении шлифованных полос или листов (слой Cu 0,03 *мм*) и последующей вальцовке или полировке. Затем изделия никелируются и хромируются (слой Ni 0,004—0,065 *мм*, слой Cr 0,0005 *мм*). Покрытие получается беспористым и пластичным. Н. С.

43898 П. **Электроосаждение хрома** (Electro-deposition of chromium) [The Udylite Research Corp.]. Австрал. пат. 162573, 5.05.55

Ванна для электроосаждения Cr состоит из водн. кислого р-ра соединения Cr^{6+}, содержащего раствори-

мое поверхностноактивное перфторуглеродное сульфоновое соединение. Н. С.

43899 П. Электролизная ванна для производства алюминия (Electrolytic cell for aluminium production) [The British Aluminium Co. Ltd]. Австрал. пат. 162951, 2.06.55

Патентуется электролизная ванна для получения металлич. Al. Поверхность катода состоит в основном из TiC или ZrC. Я. Л.

43900 П. Получение металлических покрытий на термопластичных пластмассах гальваническим способом (Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen auf thermoplastischen Kunststoffen auf galvanischem Wege) [Heinrich Gries]. Пат. ФРГ 928927, 13.06.55 [Metalloberfläche, 1955, **9**, № 10, B155—156 (нем.)]

На поверхность нагретой пластины струей сжатого воздуха наносят металлич. опилки, теплую пластину кладут на стол штамповочного пресса стороной, покрытой опилками, вверх и прессуют с помощью стальной или медной плиты. На полученную гладкую металлич. поверхность легко наносится гальванич. покрытие, имеющее хорошее сцепление. Я. Л.

См. также: Источники тока 42809. Электроосаждение металлов 42820, 42849, 43552, 43553, 43671. Электрохим. произ-ва без выделения металлов 42824, 42830, 42847, 42848

СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

43901. Равновесие фаз в системе $MgO — Cr_2O_3— —SiO_2$. Кит (Phase equilibria in the system MgO — —Cr_2O_3— SiO_2. Keith M. L.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 10, 490—496 (англ.)

Изучение фазового равновесия системы методом закалки указало на отсутствие в ней при т-ре ликвидуса тройных соединений. Обнаружены обширная область двух несмешивающихся жидкостей и поля устойчивости периклаза, пикрохромита ($MgO·Cr_2O_3$) и Cr_2O_3. Т-ры образования расплава в рассмотренных составах настолько высоки, что ряд составов может быть успешно использован в качестве огнеупоров. Рассмотрены основные пути практич. улучшения хромитовых, хромомагнезитовых и хромито-кремнеземных огнеупоров введением в состав первых двух MgO и в состав последнего — Cr_2O_3 или некоторых других хромсодержащих соединений. Так, добавки MgO служат для устранения вредного влияния примесей, имеющих более высокое отношение $SiO_2 : MgO$, чем в форстерите и, следовательно, сдвигают состав в область, где хромит, форстерит и периклаз являются устойчивыми фазами, а миним. т-ра образования жидкости — достаточно высокой. Подобное влияние в составах $Cr_2O_3 = SiO_2$ при незначительном содержании MgO оказывают добавки Cr_2O_3. См. также Trans. Brit. Ceram. Soc., 1943, **42**, № 7, 55—123. А. Ч.

43902. О реакции в системе $B_2O_3 — SiO_2$. I. Влияние SiO_2 на скорость реакции в зависимости от температуры. Сакаино, Накамура, Мория (B_2O_3-SiO_2系反應に關する研究1第i報.SiO_2の見かけの反應速度とそ及に對する温度の影響. 境野照雄, 中村惠一, 森谷太郎), 窯業協會誌, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 697, 454—456 (япон.)

Изучалась р-ция в твердом состоянии между B_2O_3 и SiO_2 при помощи хим. растворения. Было найдено, что скорость р-ции выражается ур-нием: $(1 - x)/3 - (1 - x)^{2/3}/2 + 1/6 = kD\,[(C_0 - C_R)/R_0^2]\,t$, где x — скорость р-ции в-ва А, имеющего сферич. форму с диаметром R, с в-вом В в момент t, D — коэфф. диффузии В в диффузионном слое, C_0 и C_R — кон-ции В на внешней и внутренней поверхности диффузионного слоя соответственно и k — константа. В этом случае А есть SiO_2, а В — $B_2O_3·C_R$ полагается равным нулю. Энергия активации диффузии B_2O_3, определяющая скорость р-ции, оценена в 27,6 *ккал/моль*. В. Я.

43903. О существовании феррита $CaO·2Fe_2O_3$. Тавашш, Мулас (Sull'esistenza del ferrito $CaO·Fe_2O_3$. Tavasci B., Mulas G.), Chimica e industria, 1953, **35**, № 11, 798 (итал.)

Дается ответ на критич. замечания Малькуори и Чирилли (РЖХим, 1956, 36585) на ранее опубликованную авторами статью (РЖХим, 1954, 24124). Подтверждаются прежние выводы о реальности существования системы $CaO·2Fe_2O_3$. И. С.

43904. Теплопроводность. XI. Теплопроводность некоторых огнеупорных карбидов и нитридов. Василос, Кингери (Thermal conductivity: XI, conductivity of some refractory carbides and nitrides. Vasilos T., Kingery W. D.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 9, 409—414 (англ.)

Теплопроводность (K) TiC, SiC, TiN и ZrN была измерена в вакууме при 100—1000°. Исследуемые образцы получали шликерным литьем с последующей гидростатич. допрессовкой при давл. 1400 *кг/см²*. При 500—1100° K определяли по методу удлиненного сфероида по ур-нию: $K = qB/\Delta t$, где q — мощность, затраченная на нагревание, Δt — разность т-р между двумя изотермами, B — геометрич. фактор, определяемый размерами и формой образца. При 100—1000° K определяли методом сравнения, помещая испытуемый куб. образец в установившемся тепловом потоке между двумя эталонами. Определяли также электропроводность образцов с помощью потенциометра, измеряя проходящий через образец ток и падение напряжения при этом. Теплопроводность всех рассмотренных материалов уменьшалась с т-рой; для SiC это изменение было пропорционально $1/T$. В случае TiC, TiN и ZrN эта зависимость также приблизительно пропорциональна $1/T$. Вычисление отношения Видемана-Франца показало, что теплопроводность TiC, TrN и ZrN имеет как электронный характер, так и является следствием колебаний решетки. Теплопроводность SiC объясняется главным образом проводимостью кристаллич. решетки. Приведены графики зависимости теплопроводности указанных материалов от т-ры, в том числе и для материалов с теоретич. плотностью. При этом K SiC при 200° определена равной 0,1; при 400° 0,07; при 600° 0,055 и при 800° 0,05 *ккал/сек⁻¹·град⁻¹/см⁻¹*. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 13618. А. Ч.

43905. Термическое расширение синтетического кордиерита. Сугиура, Курода (合成コーディーライトの熱膨脹. 杉浦孝三 黒田泰弘), 窯業協會誌, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1955, **63**, № 715, 579—582 (япон.; рез. англ.)

Термическое расширение определялось вдоль осей «*a*» и «*c*» с помощью ионизационного дифрактометра, в который помещалась маленькая электрич. печь с платиновой спиралью. От 20 до 140° ось «*a*» несколько увеличивалась, а «*c*» заметно уменьшалась. От 140 до 303° оси «*a*» и «*c*» увеличивались одновременно, причем ось «*a*» довольно сильно. От 303 до 555° ось «*c*» продолжает расти, а «*a*» в этом интервале т-р не изменяется. Автор предполагает наличие быстрых структурных превращений в кристалле при нагревании. Приведена кристаллохимич. структура кордиерита и дана схема печи. В. Т.

43906. В защиту ионной теории шлаковых расплавов. Люмкис С. Е., Чермак Л. Л., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 11, 147—150

Обзор. Библ. 24 назв. А. П.

43907. Быстрый метод количественного определения B_2O_3 в стекле. Куниш (Pospieszna metoda ilościowego oznaczania zawartości B_2O_3 w szkle. Kunisz Stefan), Szkło i ceramika, 1955, 6, № 6, 113—114 (польск.)

Метод основан на малой прозрачности B для медленных нейтронов, испускаемых смесью Ra + Be. Детектором служит Ag-пластинка. Кол-во вторично испускаемых электронов, отсчитываемое по счетчику Гейгер — Мюллера, пропорционально кол-ву B в стекле. Для опыта измельченную в порошок пробу стекла, внутрь которой заложена Ag-пластинка, помещают в Al-пробирку, закладываемую в гнездо в парафиновом бруске, в другом таком же бруске находится пробирка со смесью Ra + Be; оба они складываются так, чтобы источник нейтронов находился против пробы. Длительность опыта рассчитана так, чтобы через 10 мин. после начала облучения пластинка-детектор уже была на счетчике. Исследование одной пробы занимает 16 мин. Для усовершенствования метода рекомендуется подобрать детектор с более длительным периодом полураспада, чем у Ag, $T/2=3,2$ мин. или Dy$T/2=2,3$ часа, напр. Cu ($T/2=5$ мин.) или Co ($T/2=11$ мин.) и построить хим. путем калибровочные кривые со стеклами определенного состава. З. Б.

43908. Конструкция абсолютного высокотемпературного вискозиметра и его градуировка путем измерения вязкости расплавленного борного ангидрида. Дитцель, Брюкнер (Aufbau eines Absolutviskosimeters für hohe Temperaturen und Messung der Zähigkeit geschmolzener Borsäure für Eichzwecke. Dietzel Adolf, Brückner Rolf), Glastechn. Ber., 1955, 28, № 12, 455—467 (нем.; рез. англ., франц.)

Дан обзор существующих типов высокотемпературных вискозиметров (B) и приведены теоретич. соображения по конструированию рационального B. Показано, что все B не являются абс., кроме B с падающим шариком. Разработаны теория, конструкция и способ применения абс. высокотемпературного B ротационного типа. Исходя из практич. и теоретич. соображений, выбраны тела вращения двух видов, являющиеся наиболее пригодными для измерения вязкости расплавленного стекла. Новый абс. B построен с учетом максим. простоты конструкции и возможности его применения в широком диапазоне вязкостей (от 1 до 10^7 *пуаз*). Градуировка B производилась путем измерения вязкости расплавленного борного ангидрида, который выбран по следующим соображениям: посредством B_2O_3 можно измерять важную для стеклотехники область вязкости от 10 до 10^8 *пуаз* при т-рах от 1300 до 320°; B_2O_3 легко получать в чистом виде, состав его остается неизменным при высоких т-рах и он не обнаруживает склонности к кристаллизации в данной области т-р. Абс. B дает хорошую сходимость результатов измерения вязкости и может также применяться для измерения электропроводности. С. И.

43909. Определение щелочей в силикатах. Зимний (Die Bestimmung der Alkalien in Silikaten. Zymny Erich), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, 6, № 7, 236—237 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны методы быстрого раздельного определения щелочей, применимые в заводских лабораториях при массовых анализах. K определяется весовым или объемным методом с помощью реактива «калигност» $Na[B(C_6H_5)_4]$ или $Co(NO_3)_3$. Na определяется цинкуранил-ацетатом. М. С.

43910. О возможностях электронной микроскопии в изучении структуры неметаллических материалов, в частности огнеупорных изделий. Дегельдр (Possibilités de la microscopie électronique dans l'étude de la constitution des matériaux non métalliques et en particulier des produits réfractaires. Degueldre Louis), Bull. Soc. franç. céram., 1955, № 28, 29—35 (франц.; рез. нем., англ.)

Электронный микроскоп работает с глубиной поля, в 100—1000 раз превышающей таковую у оптич. микроскопа, в связи с чем наличие более грубой поверхности у керамич. шлифов по сравнению с металлич. не должно представлять существенного препятствия для изучения строения керамики. Изучение структуры было произведено на образце диам. 33, высотой 9 *мм* из огнеупорного фарфора, известного под названием «пифагоровой массы», основной фазой которой является муллит. Описана методика подготовки образца и снятия отпечатка. Изучение строения непосредственно по полированной поверхности не дало никакого представления о строении. Образцы затем обрабатывались HF (конц-ия 2 и 4%) в течение 15, 30, 45 и 60 сек., в результате чего стеклофаза растворялась, иглы муллита отделялись от черепка и переносились на первый из снимаемых отпечатков. Повторяя снятие отпечатков несколько раз, из образца постепенно удаляют продукты р-ции образца с HF, и на 5-м отпечатке выявляется непрерывная поверхность материала образца. Строение в-ва выявляется лучше всего после обработки HF в течение 30 сек. Отпечатки выявляют также наличие некоторого кол-ва α-Al_2O_3. Даны многочисленные фото микроструктуры. В. З.

43911. Применение электронного микроскопа для исследования пористых огнеупорных материалов. Пустовалов В. В., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 12, 1483—1485

Разработана методика электронномикроскопич. исследования пористых огнеупоров. Образцы, подлежащие исследованию, провариваются в канифоли в вакууме, в результате чего жидкая канифоль заполняет поры образцов. Рельеф поверхности образца сглаживают, образец шлифуют и полируют аналогично приготовлению петрографич. аншлифа и снимают лаковый отпечаток по общепринятому методу. Конц-ия 0,5—0,6% нитроклетчатки в лаковом р-ре является оптимальной. По данной методике изучены поверхности образцов из часов-ярской глины или из технич. глинозема при увеличениях соответственно ×8700 и ×17 400. Недостатками метода являются малая контрастность и необходимость дополнительной подшлифовки образца при повторных исследованиях, так как часть остающегося по краям лака от лакового отпечатка портит шлиф. В. З.

43912. Термическое расширение в системе кварц — галлуазит и его применение в фазовых анализах минералов. Форкель (Thermische Ausdehnung im System Quarz-Halloysit und ihre Anwendung für Mineralanalysen. Forkel Werner), Keram. Z., 1955, 7, № 7, 331—333 (нем.)

На основе снятия кривой термич. расширения полиминер. глин разработан метод колич. определения содержания в глинах отдельных минер. составляющих. Точность такого определения составляет 5%, т. е. равноценна обычным методам изучения глин. Термич. расширение смеси двух минералов вследствие взаимного влияния не представляется в виде простой суммы расширений составляющих смеси. Получив кривую расширения смеси и зная кривые расширения чистых минералов, находят «активное содержание» (Wirkwert) и затем, пользуясь заранее построенным графиком «активное содержание — действительное содержание», определяют содержание соответствующего минерала в смеси. С. Т.

43913. Диспергирование частиц глины с помощью ультразвука. Кроули, Уэлш (La dispersion des particules d'argile par les ultrasons. Crowley

Michael S., Welch A. Philip), Ind. céram., 1955, № 461, 38—43 (франц.)

Изучалась применимость предварительного ультразвукового диспергирования каолина из Флориды с целью получения правильных результатов гранулометрич. анализа. Диспергирование производилось в лабор. приборе при частоте 1 *Мцикл*. Суспензия каолина в дистилл. воде (pH=6,40—6,80) содержала 1 вес.% каолина. В отдельных опытах к суспензии добавляли 0,25% препарата «Daxad 23». Продолжительность вибрирования суспензии составляла до 30 мин. Суспензии рассматривали в обычный и электронный микроскоп и фотографировали. Для колич. оценки эффекта обработки суспензии с помощью ультразвука производили турбидиметрич. измерения спектрофотометром. Достаточно обрабатывать суспензии ультразвуком в течение 10 мин., чтобы восстановить действительный гранулометрич. состав каолина. И. С.

43914. Новый пластометр для глин и керамических масс. Плюма, Жопен (Un nouveau plasticimètre pour argiles et pâtes céramiques. Plumat E., Jaupain M.), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 10, 1092—1098 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Аппаратом измеряется деформация плоской пластины под постоянной нагрузкой. Легкость приготовления образцов и возможность наблюдения за влиянием способов изготовления и структуры на характер деформации является преимуществом нового пластиметра. Образец для испытания представляет собою диск диам. 250 *мм* и толщиною в 8, 10 или 20 *мм*. Этот образец горизонтально кладется на кольцо опрокинутого конуса, который представляет закрытую камеру, давление в которой может меняться. Конус соединяется стеклянной трубкой с резервуаром, наполовину наполненным водой. По мере наполнения резервуара водой или истечения последней давление в конусе или повышается, или понижается. Скорость изменения давления измеряется. Конусная камера одновременно соединена с водяным манометром и коромыслом маятника, отклонения которого регистрируются на расположенной у его конца миллиметровой бумаге. Алюминиевый балансир передает деформацию образца регистрирующей игле. Образцы могут быть изготовлены методом формования или литьем. Этот метод применим для изучения пластич. деформаций как глин, так и керамич. масс. Он позволяет также изучать влияние возможной ориентации глиняных частиц. С. Т.

43915. Замечания к нашей статье «Определение и измерение анизотропии в непрозрачных, плохопроводящих материалах». Дитцель, Дег (Bemerkungen zu unserer Arbeit «Erkennung und Messung von Anisotropien in undurchsichtigen, schlecht leitenden Stoffen». Dietzel A., Deeg E.), Ber. Dtsch. keram Ges., 1955, **32**, № 7, 211—213 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 13624.

43916. Заливные пятна, причины их образования и средства борьбы с ними. Жуэнн (La tache de coulage. Jouenne Ch.), Ind. céram., 1955, № 468, 239—249 (франц.)

Приводятся результаты исследований по выявлению причин образования заливных пятен (ЗП) на изделиях, изготавливаемых из глиняных или каолиновых шликеров литьем (в гипсовые формы). Дается теоретич. объяснение этому явлению и предлагаются средства для устранения этого массового дефекта. Описана методика искусств. получения и оценки ЗП, определения их интенсивности и состава. Состав определялся по прозрачным шлифам и на основании хим. и дифференциально термич. анализов. ЗП состоит из нескольких зон. Центральная зона небольшого диаметра, приблизительно равного отверстию, через которое подается шликер, по внешнему виду, пористости и структуре не отличается от нормального черепка. Вокруг центральной зоны располагается 2-я концентрич. зона, диаметр которой зависит от высоты падения струи шликера, его плотности и пористости гипсовой формы. Эта зона имеет более темный оттенок, бо́льшую плотность, сильно обогащена коллоидальными глинистыми частицами на глубину 50—100 μ и содержит по сравнению с нормальным черепком пониженное кол-во SiO_2 и CaO. К этой зоне не пристает глазурь и она образует дефектное место в изделии. В случае применения шликеров с очень низким уд. весом образуется еще 3-я зона, в виде узкого кольца вокруг 2-ой зоны, шириной несколько *мм*, более светлого оттенка. ЗП образуется в результате разрыва поверхностной пленки, которая обволакивает струю заливаемого шликера. Образование ЗП зависит главным образом от вязкости, текучести, загустеваемости и поверхностного натяжения (ПН) шликера. Приведенная гипотеза образования ЗП позволяет объяснить, почему уменьшение высоты струи шликера, снижение пористости гипсовой формы, повышение уд. веса шликера, снижение содержания глинистой субстанции и добавка электролитов ведут, чаще всего, к уменьшению ЗП. Для подтверждения предложенной гипотезы изучено влияние добавок к шликеру поверхностноактивных в-в и защитных коллоидов. Поверхностноактивные в-ва уменьшают ПН, чему сопутствует в большинстве случаев увеличение размеров ЗП. Введение защитных коллоидов наоборот ведет к увеличению ПН и снижению размеров ЗП. Наиболее существенное увеличение ПН и исчезновение ЗП было достигнуто при использовании р-ров альгинатов, из которых 1%-ные р-ры средней вязкости оказались более эффективными по сравнению с р-рами высокой вязкости. При 4%-ном р-ре альгината низкой вязкости шликер уд. в. 1,3 *г/см*³ обладает ПН 172 *дн/см* и не образует ЗП, а тот же шликер без добавки имеет ПН 100 *дн/см* и образует ЗП 22—23 *мм*. Одно лишь ПН не характеризует склонности шликера образовывать ЗП. Однако для шликера данного уд. веса, повидимому, существует определенная величина ПН, выше которой ЗП не образуется. Для шликера уд. в. 1,3 *г/см*³ без электролита эта величина составляет 170 *дн/см*, а для шликера уд. в. 1,8 *г/см*³ с электролитом — 110—120 *дн/см*. Применение защитных коллоидов дает возможность путем соответствующего изменения ПН успешно бороться с ЗП. Повышая ПН, они ведут к образованию гелеобразных шликеров и увеличению вязкости, вплоть до достижения тиксотропности. В. З.

43917. Изучение явлений спекания минеральных неметаллических порошков в связи с их усадкой. Николь, Домине-Бержес (Étude du phénomène de frittage, en relation avec le retrait, pour des poudres minérales non métalliques. Nicol Albert, Dominé-Bergès Marthe), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 10, 1323—1337 (франц.)

Спекание изучалось определением усадки, с помощью дилатометра Шевенара, спрессованных под давл. 5000 *кг/см*² образцов из огнеупорных солей и окислов различных кристаллич. систем одинаковой гранулометрии: MgO, Al_2O_3, CdO, NaCl, KCl, ZnO, BeO, Cr_2O_3, SnO_2, $BaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2CuO$, SiO_2 (аморфный). Результаты изучения спекания показали, что имеется зависимость величины усадки спекаемого материала от состояния его кристаллизации. Так для порошка с дефектной или несовершенной кристаллизацией наблюдается большая усадка с однородной агломерацией субмикроскопич. кристаллов. При совершенной же кристаллизации при спекании наблюдается очень малая усадка с агломерацией кристаллов. Результаты сравнения усадок материалов разных кристаллич.

систем показывают также и на зависимость ее от кристаллич. формы и молекулярной структуры порошков. С. Т.

43918. **Измерение блеска керамических материалов.** Динсдейл, Малкин (The measurement of gloss with special reference to ceramic materials. Dinsdale A., Malkin F.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, **54**, № 2, 94—112 (англ.)

С помощью фотоэлектрич. гониофотометра получены кривые углового распределения интенсивности отраженного света при неизменном угле падения 60° для 10 различных керамич. поверхностей — от матовых до сильноблестящих. Кривые блестящих поверхностей имеют острый максимум при угле зеркального отражения. У матовых поверхностей ширина максимума больше, а высота значительно меньше. На основании анализа кривых рассмотрен ряд величин, которые могут быть взяты в качестве меры блеска (зеркальный, контрастный блеск, острота изображения и др.). Произведено сопоставление расположения поверхностей по степени блеска, полученное согласно визуальной оценке 50 наблюдателей, с величинами, полученными на приборе. Лучшее совпадение со зрительной оценкой блеска дает «качество изображения», оцениваемое по ширине максимума. Приведены микрофотографии исследованных поверхностей. Д. Л.

43919. **Исследование синтетической слюды. III. Прецизионная регулируемая электропечь на температуры до 1500°. Хамфри, Уэрден** (Synthetic mica investigations: III, Precisioncontrolled electric furnaces for temperatures to 1500° C. Humphrey R. A., Worden E. C.), J. Amer. Ceram. Soc. 1954, **37**, № 4, 196—202 (англ.)

Описываются 3 типа печей, использующие в качестве нагревательных элементов SiC: 1) печь для плавки; 2) точно регулируемая (±0,5° С) кристаллизационная печь; 3) прямоугольная кристаллизационная печь. Показаны схемы печей и упрощенные схемы обмоток для обогрева. Описывается контроль с помощью блок — схемы с точки зрения его эксплуатации. Представлена также и развернутая схема электрич. части контролера. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 9972. Е. К.

43920. **Вакуумные свойства новой синтетической слюды. Ханли** (Vacuum properties of new synthetic mica. Hanley Thure E.), Ceramic Age, 1955, **66**, № 4, 40—41 (англ.)

Описываются свойства горячеспрессованного материала из синтетич. слюды, имеющей состав нормального флогопита. Усадка этого материала при 1000° составляет 0,2%, линейный коэфф. расширения в пределах 0—800°—$13{,}5 \cdot 10^{-6}$ против $7-8 \cdot 10^{-6}$ для Alsimaga, что обеспечивает получение с помощью гидрид титана вакуумноплотных спаев с металлом (Cu, Fe). Диэлектрич. постоянная нового материала при 9375 *Мгц* составляет 5,72, tg δ при этой же частоте <0,005. Синтетич. флогопит обладает хорошими вакуумными свойствами, легко обрабатывается, дает точные размеры, обеспечивает вакуумноплотные спаи и малые потери. С. Т.

43921. **Увеличение объема песка и его уплотнение. Назир, Ахмад, Хак** (Bulking of sand and its compaction. Nazir Ch. Muhammad, Ahmad Nazir, Hag Zia-ul), Pakistan J. Sci., 1954, **6**, № 3, Pakistan J. Sci. Res., 95—98 (англ.)

Исследовали увеличение объема при увлажнении песков различной крупности. Определяли пористость, модуль крупности, средний диаметр зерен и уд. вес. Прирост объема песка уменьшается в процентах с увеличением размера зерен. Мелкий песок ($d_{ср}$= 0,233 *мм*) дал максим. увеличение объема в 30% при влажности 10%. Для всех песков максим. увеличение объема наблюдается при влажности 10—15%. Описан лабор. прибор типа шнековой мешалки для изготовления шлама из песка и воды. По удалении воды из шлама отложившийся песок обладает максим. плотностью. И. С.

43922. **Каолин для производства тонкой керамики. Берзон С. А.**, Стекло и керамика, 1955, № 8, 18—20

В качестве технич. требований к рабочим свойствам обогащенного каолина предлагается определение показателей упругости и величины pH. По показателям упругости даются следующие нормативы: для каолина Л(для литейных масс) 0,0—0,05 и pH<9,2; для каолина Ф (для формовочных масс) 0,05—0,60 и pH<9,4. Описывается метод ускоренного контроля упругости каолина за 100 мин. Для определения pH рекомендуется калориметрич. метод с использованием фенолфталеина в качестве индикатора. В. К.

43923. **Дискуссия по статье Дейвидсона и Уайта «Влияние нагревания на связующую способность глины».**—(Discussion on «Effect of heat on clays and its bearing on the «life» of clay bonds» by J. White and S. Davidson.—), Foundry Trade J., 1953, **95**, № 1938, 517—518 (англ.)

См. также РЖХим, 1954, 47004.

43924. **Доломит как материал для отдельных производств. Лав** (Dolomite... a material for particular uses. Love L. G.), Ceramic Ind., 1954, **63**, № 3, 75, 105 (англ.)

Заслуживает внимания применение доломита (Д) для некоторых сортов стекла, так как магнезия увеличивает стабильность стекла, облегчает его осветление, устраняет опасность расстекловывания и увеличивает термостойкость за счет уменьшения коэфф. линейного расширения. Д, предназначенный для произ-ва стекла, обжигается и размалывается до прохождения через сито 10—16 меш. Так как обожженный Д на воздухе поглощает влагу и CO_2, то его целесообразно применять гидратированным, для чего к Д добавляется вода в избытке против теоретич. кол-ва ⩽0,5%. Полученный гидрат измельчается до остатка на сите 30 меш ⩽0,5% и на сите 200 меш. ⩽15,0%. В. Р.

43925. **К вопросу об улетучивании соединений бора в процессе варки многоборных стекол. Потемкина Л. В.**, Информ.-техн. сб. Центр. н.-и. лабор. электротехн. стекла, 1955, № 2, 3—13

Исследовано поведение многоборных стекол в процессе варки. Показано, что при 1100—1400° происходит испарение главным образом щел. боратов, а не борного ангидрида. В стеклах, не содержащих щелочей, испарения соединений бора при 1100—1400° практически не происходит. Al_2O_3 уменьшает улетучивание щел. боратов. Повышение т-ры и продолжительности нагревания увеличивает испарение боратов. 2-валентные окислы не оказывают существенного влияния на скорость испарения боратов. При наличии в многоборных стеклах PbO потери от улетучивания слагаются из потерь от улетучивания боратов щел. окислов и PbO. Повышенное улетучивание боратов наблюдается в системах: PbO — B_2O_3; ZnO—B_2O_3; TiO_2—B_2O_3, а в системах Al_2O_3—B_2O_3, BaO—B_2O_3, SrO—B_2O_3; SiO_2—B_2O_3 при т-рах до 1400° улетучивания не наблюдается. Наиболее прочными хим. соединениями, испаряющимися из щел. боратных расплавов без разложения в исследованных системах, являются метабораты. В многоборных электровакуумных стеклах рекомендуется применять Li_2O и Al_2O_3, значительно снижающие скорость испарения соединений В. Н. П.

43926. **Спектрофотометрические и магнитные исследования железосодержащих стекол в зависимости от их строения. Часть IV. Боратные, кальцийалюмобо-**

ратные и фосфатные стекла. Часть V. Применение определения цветности стекла и магнитных измерений для изучения состояния железа в стекле, структуры стекла и роль «обесцвечивателей». Абд-эль-Монейм Абу-эль-Азм (Spectrophotometric and magnetic studies of glasses containing iron in relation to their structure. Part IV. Borate, Cabal and Phosphate glasses. Part V. Applicability of the colour and magnetic measurements to the study of the states of iron in the glass, the structure of glass and the roles played by various «decolorisers». A b d-E l - M o n e i m A b o u - E l - A z m), J. Soc. Glass Technol., 1954, **38**, № 182, 244T — 270T; 271T — 276T (англ.)

IV. В результате исследования цвета и магнитных свойств боратных, кальцийалюмоборатных и фосфатных стекол, содержащих Fe, установлено. В щелочноборатных и боратных стеклах, содержащих MgO, ZnO, CaO, SrO, BaO, Al_2O_3 и SiO_2, Fe существует в закисной, окисной, окисно-закисной и бесцветной формах. Кол-во каждой формы Fe может быть определено по анализу цвета, как и в силикатных стеклах. Кроме этого, в стеклах, содержащих много щелочи, установлено присутствие еще одной формы Fe в виде щел. феррата. В боросиликатных и кальцийалюмоборатных стеклах Fe существует в основном как окисное и закисно-окисное с малым содержанием закисного и бесцветная форма Fe. Фосфатные стекла в отличие от предыдущих дают сильное поглощение в области спектра 480—520 *мμ*, что указывает на присутствие Fe^{3+}, ковалентно связанного с тремя ионами кислорода. Измерение магнитной проницаемости Fe в феррофосфате позволяет сделать заключение, что бесцветная форма Fe в стеклах существует в виде FeO_4-группы, как и в феррофосфате.

V. Стекла, содержащие окислы Fe, окрашиваются в следующие цвета: голубой от FeO, серый от FeO + + Fe_2O_3, коричневый от Fe_2O_3, розовый от образующихся в стекле групп FeO_4 и FeO_3. Указанные окислы Fe имеют соответственно следующие значения магнитной проницаемости при 20°: 225×10^{-6}; 424×10^{-6}; $39{,}4 \times 10^{-6}$; $182{,}5 \times 10^{-6}$; 25×10^{-6}. В структуре стекла разные формы Fe занимают следующие положения: FeO в виде ионов помещается в промежутках стеклосетки и обычно окружено шестью ионами кислорода; Fe_3O_4 и Fe_2O_3 коллоидально распределены в стекле; FeO_4 участвует в сеткообразовании стекла подобно SiO_4; FeO_3 участвует в сеткообразовании подобно BO_3. Часть III см, РЖХим, 1956, 19967. Н. П.

43927. **Новый сорт иенского щелочеустойчивого стекла № 52. Реглер** (Az új JENA-i 52-es lúgálló üvegfajta. R e g l e r H.), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 7, 205 (венг.)

К иенскому стеклу № 20, обладающему хорошей кислотоупорностью, прибавили небольшое кол-во редких элементов, вследствие чего его щелочеустойчивость увеличилась почти в два раза. Получили стекло иенское № 52. Коэфф. теплового расширения стекла № 52 и № 20 одинаковый. Приведенные таблицы характеризуют физ. свойства иенских стекол. Д. П.

43928. **Вещества, препятствующие пенообразованию в производстве оптического стекла. Норийе** (Inibitori di schiuma nell' industria ottica. N o r i l l e r G i o v a n n i), Atti Fondaz. «Giorgio Ronchi», 1954, **9**, № 5, 347—348 (итал.)

43929. **Новые исследования в области осветления стекла. Корани, Дердь**, Стекло и керамика, 1955, № 11, 7—10

Проведены опыты по осветлению стекла на различных модельных жидкостях (вода, глицерин, р-р сахара в воде, крахмал, мед). Воздух через капилляр вводился в модельную жидкость на известной ее глубине и затем исследовалась скорость подъема в зависимости от диаметра пузыря. Пузырь диам. 0,135 *см* поднимался со скоростью 2,13 *см/сек*, в то время как вычисление по ур-нию Стокса дает 2,08 *см/сек*. Отклонение составляет 2,4%, т. е. менее предела ошибки при измерении времени секундомером. Отсюда вывод, что газовые пузыри поднимались только под действием подъемной силы. Пузыри в глицерине имели строго шарообразную форму, соединения пузырей не наблюдалось. Когда мелкие и крупные пузыри сближались, более крупные обходили мелкие. При использовании жидкостей, вязкость которых выше, но поверхностное натяжение меньше, чем у глицерина, напр. мед, можно видеть соединение пузырей с диам. 3—4 *мм*, более мелкие пузыри не соединялись. Ввиду высокого поверхностного натяжения силикатного расплава соединения пузырей в нем ожидать нельзя. Отсюда следует, что теория Иебсена — Марведеля о соединении газовых пузырей и ускорении их подъема в осветляющемся силикатном расплаве неприемлема. Н. П.

43930. **Светорассеивающие стекла, содержащие соединения фтора и фосфора. Китайгородский И. И.** В сб.: Исследования по прикладной химии. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1955, 259—269

Дано описание способов получения светорассеивающих стекол. Указывается, что рассеивающие стекла являются типичными мутными средами со всеми присущими этим средам закономерностями. Наиболее употребляемыми глушителями являются криолит, Na_2SiF_6 и CaF_2. Н. П.

43931. **О глушении стекол фтором. Из практики опытных плавок. Йохман** (Über Fluortrübung in Gläsern. Aus der Praxis und Schmelzversuche (J o c h m a n F r i t z), Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, **5**, № 12, 437—440 (нем.)

Изучено глушение фтористыми солями различных типов стекол: силикатных, баритовых, содержащих K и Zn, боросиликатных, содержащих Zn и Pb и др. Результаты 19 опытных тигельных плавок стекол с фторидами Ba, Al, Na, Ca показали, что глушение стекла происходит в твердой фазе щел. и щел.-зем. фторидами и что AlF_3 не является глушителем. Наивысшее глушение дает NaF, затем в убывающем порядке следуют фториды: Ca, Mg, K, Ba. Окислы Zn и Pb, как и Al_2O_3, не образуют в стекле фторидов, но они благоприятствуют глушению и стабилизируют образующиеся кристаллы фторидов. Рентгенографич. анализом образование MgF_2 и BaF_2 точно не установлено. Часть I см., РЖХим, 1955, 24260. С. Т.

43932. **Исследование влияния pH воды на растворимость медицинских стекол. Колдаев Б. Г., Фатеева З. М.**, Материалы по обмену передов. опытом и науч. достиж. в мед. пром-сти, 1955, № 4, 3—8

Конц-ия водородных ионов воды и водн. р-ров существенно влияет на скорость хим. р-ции растворения (Р) стекла. Применение нейтр. воды с pH 6,8—7,0 дает наименьшее Р нейтр. стекол. Увеличение pH воды $>7{,}0$ приводит к возрастающему Р стекла во времени за счет Р щел. силикатов стекла. Длительное хранение слабокислых р-ров в ампулах и флаконах (идентичное стерилизации в автоклаве в течение одного часа) приводит к затуханию растворяющего действия их на стекло. Длительное хранение слабощелочных р-ров в ампулах и флаконах приводит к возрастающему Р стекла и требует применения для этих целей спец. химически устойчивых стекол (нейтр.). Предварительная обработка поверхности ампул и флаконов слабыми к-тами в автоклаве в течение 15—30 мин. значительно увеличивает допустимые сроки хранения р-ров в ампулах. Н. П.

43933. Происхождение рельефной свили на стекле и способы борьбы с ней. Ананьичев К. Я., Стекло и керамика, 1955, № 11, 4—6.

Излагаются соображения о том, что нитевидная рельефная свиль на стекле появляется в результате воздействия сульфатных и щел. паров на огнеупорную кладку выработочного канала. Остеклованный шамотный припас и другие материалы с верхнего строения машинного канала стекают в стекломассу и, загрязняя ее, вызывают рельефную свиль. Рекомендуется применять подмостные корыта для борьбы с появившейся свилью и избегать использования каналов с сильно остеклованным огнеупором. Автор считает ошибочным мнение о том, что источником свили является коррозия заградительных лодок и огнеупорного припаса бассейна. Н. П.

43934. Состояние работ по производству стеклянного шелка и перспективы его производства в Польше. Завадзкий (Stan prac nad jedwabiem szklanym i perspektywy jego produkcji w kraju. Zawadzki A.), Przegl. elektrotechn., 1955, **31**, № 10-11, 658—660 (польск.)

Институт искусств. и синтетич. волокна в Вроцлаве провел сравнительное изучение физ. свойств стеклянного волокна различного состава и разработал методику изучения стеклянного шелка и технологии его произ-ва. Е. С.

43935. О стойкости стеклянного волокна к старению.— (Die Alterungsbeständigkeit von Glasfasern (Anregung zu einer Diskussion).—), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, **88**, № 14, 316 (нем.)

Стеклянная вата, применяемая для тепло- и звукоизоляции, не должна выветриваться и должна сохранять свою структуру в течение длительного срока службы. Установлено, что стекловолокно с содержанием щелочей до 14% отличается хорошей хим. устойчивостью и не обнаруживает заметных признаков старения: структура волокна и его упругость остаются неизменными. Стекловолокно, содержащее 17% щелочей, легко кристаллизуется и становится хрупким. С. И.

43936. Выводка стекловаренных печей после холодного ремонта. Робертсон (Heating-up glass melting furnaces after rebuilding. Robertson L. F.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, **33**, № 8, 244—246 (англ.)

Около 75% полного расширения динаса происходит при $<316°$. Между 316 и 427° наблюдается дополнительное расширение динаса на 10%, последние 15% расширения приходятся на температурный интервал 427—760°. Исследования показали, что в крит. интервале т-р для динаса безопасна скорость нагревания 60° в 1 час; выше этой т-ры допустима бо́льшая скорость. Сообщается о безопасной скорости выводки печи с динасовым сводом при 38—316° со скоростью 52° в час и 71° в час при 316—649° и свыше 649° до рабочей т-ры 148° в час. При общей продолжительности ремонта в течение 3—5 недель такая форсированная выводка печи сокращает продолжительность ее остановки на 6—7 суток, что дает весьма значительную экономию. Практика показала, что печь при выводке нужно нагревать без загрузки шихты, и лишь после достижения рабочей т-ры печь можно наваривать стеклом. Выводка печи была произведена в два раза быстрее, чем обычно, при этом выводка фидеров, производящаяся вместе с печью, значительно упрощается. А. Ч.

43937. Из опыта разработки и освоения ванных печей непрерывного действия для варки многоборных стекол. Зализняк А. А., Информ.-техн. сб. Центр. н.-и. лабор. электротехн. стекла, 1955 № 2, 48—59

Дано описание опытных типов ванных печей для варки стекла 3С-5к состава (в %): SiO_2 66,9, Al_2O_3 3,5, B_2O_3 20,3, Na_2O 3,9, K_2O 5,4. Ванные печи для варки многоборного стекла конструировались с учетом того, что давление насыщ. пара боратов максимально в начальный период варки и уменьшается по мере растворения в борно-щелочном расплаве SiO_2. В связи с этим первая стадия варки проводится при пониженной т-ре (1300—1350°), а вторая — при повышенной (1480—1500°). Далее описано применение для варки многоборного стекла электропечи и 4 вариантов печи с дегазацией в тонком слое. Опыты не подтвердили предположений об эффективности тонкослойной дегазации. Н. П.

43938. Белые глухие керамические глазури. Керстан (Die Weißtrübung keramischer Glasuren. Kerstan W.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1954, **31**, № 12, 404—409 (нем.)

Дается обзор заглушающего действия на фаянсовые и майоликовые глазури окислов: SnO_2, CeO_2, TiO_2, Sb_2O_3, ZrO_2 и арсената свинца. SnO_2 с дисперсностью частиц в 1 μ при 6% ее ввода дает глазурь с белизной 70%. При повышении т-ры замутненность глазури снижается за счет растворения SnO_2 и глазури. Sb_2O_3, несмотря на ее высокий показатель преломления, не нашла применения в качестве глушителя вследствие образования желтой окраски в свинцовых глазурях и ее значительному растворению во фриттах. CeO_2 замутняет глазури комбинированно: твердыми частицами и газовыми пузырьками, так как она при обжиге разлагается: $2CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3 + {}^1/_2O_2$. Дороговизна этого материала препятствует его практич. использованию. TiO_2 до 1000° дает более интенсивное замутнение, чем SnO_2, но большая вязкость фритт и колебания в окраске препятствуют ее широкому использованию. Лучшее глушение дает ZrO_2, образующий мельчайшие (меньше 5μ) частицы. Глазурь с 8% ZrO_2, нанесенная слоем в 0,36 *мм*, показывает белизну в 83% и выдерживает т-ру обжига до 1250°. Особый вид глушения происходит вследствие расслаивания расплава и образования эмульсий в кальциевых боросиликатных глазурях. С. Т.

43939. Испытание глазури по методу Харкорта. Дал, Зюлегер (De Harkorttest. Dal P. H. Zuleger W. A.), Klei, 1955, 5, № 1, 16—25 (голл.)

Наличие в глазури внутренних напряжений, вызывающих образование волосных трещин, обнаруживается по способу Харкорта (Harkort H., Trans. Amer. Ceram. Soc., 1913, **15**, 368) определением т-ры закалки, от которой появляются на глазури трещины после погружения образца в воду. Установлено, что на эту т-ру закалки преобладающее влияние оказывает расширение образца от поглощения воды, в которой охлаждался образец. При обычном испытании глазурованных плиток по Харкорту появление трещин происходило при закалке от 200° и удлинение составляло $54 \cdot 10^{-3}$%; при применении новых образцов для каждого испытания при ступенчато-повышающейся т-ре, образование трещин происходило при 280° и удлинение составляло $5 \cdot 10^{-3}$%. При охлаждении в CCl_4, Hg или в воде образцов, пропитанных жидкими полисилоксанами, т-ры при закалке, от которой образовались трещины и обнаруженное удлинение составляли: при 280° ($22 \cdot 10^{-3}$%), 250° ($12 \cdot 10^{-3}$%) и 240° ($28 \cdot 10^{-3}$%). Т-ра по Харкорту зависит от величины напряжений в глазури, физ. свойств охлаждающей жидкости и теплопроводности пленки паров, образующихся на поверхности охлаждаемого образца. Для оценки величины напряжений в глазури рекомендуется охлаждение Hg. К. Г.

43940. Влияние компонентов — плавней на коэффициент теплового расширения глазурей твердого фарфора. Голлер (Einfluß der Flußmittelkomponenten auf den Wärmeausdehnungs koeffizienten

von Hartporzellanglasuren. G o l l e r S.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1954, **31**, № 12, 410—414 (нем.)

Было изготовлено 9 серий фарфоровых глазурей общего состава R_2O, $RO \cdot 0{,}9\ Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$, в которых эквимолекулярно варьировалось сочетание основных окислов Na_2O, K_2O, CaO и MgO. Каждая серия представлена тремя глазурями с содержанием щел. окислов в 0,2; 0,4, и 0,6 мол. Коэфф. теплового расширения (α) определялся на сплавленных штабиках длиной 50 *мм* и толщиной 5—7 *мм*. Определялись также текучесть (в наклонных желобках) и т-ра падения конуса, изготовленного из глазурей. Na_2O и K_2O оказывают практически одинаковое влияние на α. MgO снижает, а CaO повышает α. Т-ра падения конуса определяется содержанием $Al_2O_3 + SiO_2$ и их соотношением, для всех изученных глазурей она оказалась приблизительно одинаковой (Sk 10). Наименьшим α обладали натроно-магнезиальные глазури и лучшей из них оказалась глазурь состава Na_2O 0,4, MgO 0,6, Al_2O_3 0,9, SiO_2 9,0. В глазурях, бедных щелочами, наблюдался значительный кристобалитный эффект, в результате чего измеренный α этих глазурей не совпадал с вычисленным. С. Т.

43941. Керамические материалы с малым или отрицательным коэффициентом термического расширения.— (Keramische Körper mit geringer oder negativer Wärmeausdehnung.—), Keram. Z., 1955, **7**, № 5, 231—234, 247—248 (нем.)

Дан обзор последних работ по изучению Li_2O — —Al_2O_3— SiO_2-системы. В тройной системе Li_2O — —Al_2O_3— SiO_2 имеется область составов, из которых методами керамич. технологии получены материалы с отрицательным температурным коэфф. расширения. Можно получить составы с расширением от 0 до—0,38. Величина коэфф. расширения этих составов связана с присутствием в них β-эвкриптита, β-сподумена и их твердых р-ров. Свойства материалов в сильной степени зависят от сырых материалов, их подготовки и обжига. Составы с преобладающим образованием α-эвкриптита обладают наибольшим отрицательным коэфф. расширения. Представляется возможность получения новых керамич. материалов с нулевым или близким к нулю значением коэфф. термич. расширения путем гомогенного смешения материалов системы Li_2O — Al_2O_3— —SiO_2 с материалами других систем с желаемым положительным значением коэфф. термич. расширения. Сходство систем Li_2O — Al_2O_3— SiO_2 и MgO — Al_2O_3— —SiO_2 позволяет предполагать возможность получения кордиерита с малым положительным термич. расширением, однако образование при обжиге легкоплавкой эвтектики может повести к выделению кристаллов (муллит, шпинель, корунд) с высоким коэфф. термич. расширения. С. Т.

43942. Пороки фарфоровых глазурей и их причины. К о л ь к м е й е р (Porzellanglasurfehler und ihre Ursachen. K o l k m e i e r H e l m u t), Tonind-Ztg, 1955, **79**, № 15-16, 241—243 (нем.)

Изучалась причина возникновения брака глазурей: «булавочных наколов», которые в туннельных печах появляются при избыточной подаче газа. Образованию наколов всегда предшествует образование газовых пузырьков. С помощью микроскопа с нагревателем Лейтца изучали условия возникновения этих наколов. Печь микроскопа была снабжена отверстиями для впуска и выхода газа. В печь помещались образцы размером 15 × 10 × 6 *мм*. Состав глазури и массы, а также толщина черепка, и глазурного слоя во всех опытах поддерживались постоянными. Установлено, что при обжиге без ввода газа в пределах т-р 1160—1200° возникают маленькие вздутия, которые затем исчезают и поверхность глазури получается совершенно гладкой. CO_2 и N_2 также никакого вредного влияния на глазурь не оказывают. Были проведены опыты с впуском CO при различных т-рах: 1. Впуск CO в пределах т-р 1000—1280°, когда в промышленных печах господствует восстановительная среда. После прекращения ввода CO при 1280° в микроскопе было заметно обильное выделение на поверхности глазури газовых пузырьков, особенно усиливающееся при впуске воздуха. 2. Впуск CO до т-ры 1380°; кол-во пузырьков сокращалось. 3. Образование пузырьков имело место, когда CO впускалась при 1220°. 4. Пузырьков и наколов не наблюдалось при впуске CO до т-ры 1170°, когда глазурь неполностью расплавлялась. Установлено, что при пропуске через печь CO в ней идет отложение углерода по р-ции: $2CO \leftrightarrow CO_2 + C$, который потом и сгорает при впуске в печь воздуха, образуя в вязкой глазури газовые пузырьки, содержащие CO_2 и наколы. Изучалось также влияние $CaSO_4$, Na_2SO_4 и $MgSO_4$ на образование пузырей. Установлено образование «наколов» от разложения $CaSO_4$, происходящем при высокой т-ре. В этом случае пузырьки содержат SO_3. С. Т.

43943. Применение высокоскоростной истирающей жерновой мельницы для приготовления глазурей и масс. Х а н с а р д (Use of the high-speed stone attrition mill for glaze and body preparation. H a n s a r d W. C a r e y), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 4, 115—116 (англ.)

Дается описание мельницы, меняющиеся части которой изготовляются из плавленого глинозема. Скорость вращения жернова составляет 360 об/мин. Мельница особо пригодна для помола фритт, глазурей керамич. красок. Производительность мельницы до 5000 *л/час* при тонине частиц в пределах 1—33 μ, причем содержание частиц < 6 μ составляет 50%. Мельница занимает малую площадь и удобна в обслуживании, рабочие части могут быть легко заменены. С. Т.

43944. К вопросу об определении прочности на истирание покровных эмалей эмалированных изделий. Ф р а н к е (Ein Beitrag zum Bestimmen der Abriebfestigkeit des Deckemails emaillierter Gegenstände. F r a n k e E r n s t A.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 3, 82—85 (нем.; рез. англ., франц.)

Рекомендуются новые методы испытаний как эмалированных полых изделий, так и проволоки, которые в основном состоят из обработки изделий водн. суспензией тонкомолотого кварцевого песка. Изделие помещается в особый сосуд с суспензией кварцевого песка, приводимой с помощью пропеллера во вращательное движение. Истираемость определяется по потере веса изделием. Одновременно может работат серия таких сосудов с мешалками от общей трансмиссии, что дает возможность быстрого измерения многих образцов. С. Т.

43945. Причины дефектов при эмалировании стальной аппаратуры. К р ю г е р (Fehlerursachen bei der Emaillierung von Apparaten (Stahl). K r ü g e r O t t o.), Neue Hütte, 1955, **1**, № 2, 97—104 (нем.)

Необходимым условием получения качеств. эмалированной стальной аппаратуры для хим. и пищевой пром-сти является использование металла с содержанием (в %): $C < 0{,}12$, Si следы, $S < 0{,}05$. Но и при эмалировании такого металла в эмалевом покрытии часто появляются поры и пузыри, нарушающие защитные свойства. Образование этих дефектов связано с выделением газов в процессе обжига изделий. Рассматривается влияние различных мельничных добавок на образование пузырей и на плавкость эмалей. М. С.

43946. Приготовление цветных эмалей на заводе. Н е с б и т т, М а к - А л л и с т р (Colour matching in the plant. N e s b i t t G. B., M c A l l i s t e r R. F.), Clay Prod. News and Ceram. Rec., 1955, **28**, № 8, 8, 10, 11 (англ.)

Описывается технология приготовления шликеров цветных эмалей на з-де, производящем только эмалирование и получающем со стороны эмалевые фритты. Приводятся мельничные составы применительно к титановым фриттам, изготовляемым компанией Ferro Enamels Ltd (Канада), и перечень необходимого оборудования. Указываются способ подбора шликера для получения заданного тона, тонкость помола и уд. вес шликера; рекомендуются заправочные средства, давление воздуха при нанесении шликера пульверизатором, толщина покрытия, указывается влияние основных технологич. факторов на тон покрытия. З. С.

43947. **Исследование вторичного вскипания в стекловидных эмалях. Килер, Чжу, Дейвис** (An examination of reboiling in vitreous enamels. Keeler J. H., Chu Gordon P. K., Davis H. M.), Sheet Metal Inds, 1954, **31**, № 323, 233—240 (англ.)

Вторичное вскипание (ВВ), наблюдавшееся авторами в грунтах различных типов, имеет наибольшую интенсивность при применении кобальтовых грунтов. Добавка Sb_2O_3 или As_2O_3 к прозрачному грунту и никелевое погружение увеличивали склонность к ВВ. На большинстве образцов, покрытых кобальтовым грунтом, ВВ происходило при 610—630° и прекращалось при 680—720°. При охлаждении образцов ВВ не наблюдалось, а при повторном нагреве оно снова имело место при 610—630°. Интенсивность ВВ возрастала с увеличением скорости нагрева и охлаждения, а также с понижением конечной т-ры охлаждения и ростом продолжительности перерывов между циклами испытания на ВВ. Удаление грунтового покрытия с одной стороны образцов, эмалированных ранее с двух сторон, ликвидировало ВВ только при повторном испытании. После реэмалирования указанных образцов ВВ наблюдалось при первом или втором испытании в зависимости от продолжительности обжига при реэмалировании. Приведенные результаты показывают, что причиной ВВ является выделение H_2 металлом во время обжига в период размягчения грунта. Окислы С и N_2 не могут служить причиной ВВ в связи с малой скоростью их диффузии при т-рах образования ВВ, а также ввиду низкого содержания этих газов в стали, недостаточного для наблюдаемого вскипания. З. С.

43948. **Устойчивость эмалей к выветриванию.**— (Wetterbeständigkeit von Emails.—), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 7, 238—241 (нем.; рез. англ., франц.)

В целях разработки ускоренного метода определения хим. устойчивости эмалей, покрытия испытывались на устойчивость к 4%-ному р-ру CH_3COOH, обрабатывались водяным паром, SO_2, Cl_2, подвергались действию распыленного р-ра NaCl, воздействию УФ-лучей. Установлено, что разрушение эмали, потеря блеска, изменение цвета связаны с выщелачиванием из поверхностного слоя растворимых частиц. Качеств. указания на устойчивость эмали дает проба с CH_3COOH. М. С.

43949. **Эмалирование алюминия на заводе фирмы Ингрем-Ричардсон (США).**— (Aluminum enameling at Ing-Rich.—), Ceramic. Ind., 1955, **64**, № 4, 99—101 (англ.)

Алюминиевые изделия (архитектурные детали и т. п.) после тщательной очистки и полировки подвергаются обработке по схеме: 1) щел. р-р при 60°; 2) промывка в воде; 3) р-р хромовой к-ты при комнатной т-ре; 4) щелочно-хромовая ванна при 49° с точно фиксированным временем обработки; 5) окончательная промывка водой; 6) термич. обработка при 538° с целью образования на поверхности алюминия пленки смешанных окислов алюминия и хрома; 7) равномерное нанесение грунтовой эмали и одного или двух слоев покровной; 8) возможно быстрая сушка и перенос изделия для обжига в электрич. печь с т-рой 538±2,5°. В. Г.

43950. **Некоторые приемы испытания эмалированных изделий. Часть I. Меркер** (Einige Vorschläge zur Prüfung emaillierter Erzeugnisse. 1. Teil. Märker Rudolf), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 3, 78—81 (нем.; рез. англ., франц.)

В настоящее время контрольные испытания эмалированных изделий производятся различными способами и результаты являются несопоставимыми. Дается обзор существующих методов определения толщины, термич. стойкости, заглушенности и блеска эмали. Толщина эмалевого покрытия в сильной степени отражается на механич. свойствах эмалированных изделий и особенно на их термостойкости. Так при толщине эмалевого слоя в 0,55 *мм* его отскакивание от температурных воздействий в шесть раз больше, чем при покрытии в 0,45 *мм*, и в семь раз больше, чем при покрытии в 0,35 *мм*. Для контроля толщины эмальслоя готовых изделий рекомендуются приборы с постоянными магнитами — элькометры и смальтометры, для более точных лабор. измерений — приборы с электромагнитами — лептоскопы. Для измерения прочности на удар наряду с маятниковым прибором применяется прибор с падающим с определенной высоты постоянным грузом. Приводится график для классификации эмалированной поверхности по прочности на 4 разряда Термостойкость эмалированных изделий измеряется попеременным нагреванием изделий до 120, 140, 160 и 180° с последующим окунанием в воду при 20° до появления трещин. Измерение заглушенности и блеска эмалированных изделий осуществляется цейссовским шаровым рефлектометром, фотометром Целисс-Пульфриха, рефрактометром Хунтера, блескометром Ланге и др. С. Т.

43951. **Распыливающие аппараты и их значение в керамической фарфоровой и эмалировочной отраслях промышленности. Брауэр** (Spritzapparate und ihre Bedeutung in der Keram-, Porzellan- und Email-Industrie. Brauer Emil), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, **88**, № 7, 141—142 (нем.)

Дается описание и разбираются преимущества в работе новых аппаратов фирмы «Графо», имеющих набор съемных резервуарчиков для последовательного нанесения различных красок без промывки аппарата. Предложен также аппарат, резервуар для красок которого имеет шарнирное сочленение, что позволяет пользоваться прибором в любом положении. С. Т.

43952. **Эмалированные доски для письма мелом. Хупперт** (Porcelain enameled chalkboards. Huppert Paul A.), Ceramic Age, 1955, **65**, № 3, 15—19 (англ.)

Эмалированные доски с матовой поверхностью заменяют естественные сланцы и другие материалы. Матовость эмалированной поверхности доски достигается смешением двух различных фритт, добавлением в мельничный состав огнеупорных материалов, глушителей, выделяющих газообразные продукты, а также травлением эмалированной поверхности к-тами. Преимущественное применение нашел способ огнеупорных добавок. Эмалированные доски для письма должны удовлетворять следующим условиям: 1) легкости письма по ним; 2) легкости стирания написанного; 3) матовости или блеска, цвета, поверхностной твердости, прочности к удару, истираемости; 4) отсутствия коробления и наколов на поверхности. Описаны доски, полученные нанесением тонкого слоя глухой глазури на стальные, алюминированные листы. Такие доски перегибаются. С. Т.

43953. **Черновые изделия для эмалирования и окалина перед травлением. Вильке** (Emailrohware und Zunder vor der Beize. Wilke Heinz), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 12, 430—432 (нем.)

Для получения ровного, легко отделяющегося при травлении слоя нужно строго выдерживать заданные время и т-ру отжига, подачу газов и воздуха. Чтобы предупредить образование окалины при промежуточных отжигах на разных стадиях обработки металла, рекомендуется вести отжиг в восстановительной атмосфере. Это достигается уменьшением подачи воздуха или применением защитных газов. Защитные газы можно получать как в самом печном пространстве, так и в спец. устройствах. Соотношение их составных частей (N_2, CO_2, H_2O, H_2) должно быть согласовано с составом металла и т-рой отжига. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 36636. М. С.

43954. **Новые дешевые силикатные покрытия для черных металлов. Роз** (New low-cost silicate coatings for ferrous metals. Rose Kenneth), Mater. and Methods, 1955, **41**, № 3, 144—145 (англ.)

Рекомендуемые покрытия наплавляются на металл при т-рах до 675°. Покрытия имеют хорошие диэлектрич., механич. и антикоррозионные свойства. Находят широкое применение в строительстве для покрытия металлич. изделий и резервуаров для хранения нефти. Составы покрытий не приводятся. В. Р.

43955. **Метод определения тонины помола эмалей.**— (Verfahren zur Bestimmung der Mahlfeinheit von Emails.—), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 12, 427—430 (нем.; рез. англ., франц.)

Предлагается метод отмучивания пробы шликера весом 20 *г* в течение 15 мин. непрерывной струей воды с последующим измерением веса и объема остатка. Быстрота определения и несложная аппаратура позволяют использовать этот способ в условиях произ-ва. Метод дает более правильное представление о величине частиц, чем ситовой анализ. М. С.

43956. **Покрытия для горячих участков.**— (Coating for the hot spots.—), Setel, 1955, **136**, № 26, 94 (англ.)

Фирмой Norton (США) разработаны 4 марки огнеупорных покрытий (П), применяемых для деталей реактивных двигателей. В качестве материала для новых П применяются Al_2O_3 (рокид А), силикат Zr (рокид ZS), стабилизированная ZrO_2 (рокид Z) и графит, покрытый SiC (рокид С). Покрытие Al_2O_3 производится посредством распыления. Прутки Al_2O_3 расплавляются кислородно-ацетиленовым пламенем, толщина получаемого П составляет 0,127—2,5 *мм*. П отличается высокой жаростойкостью (т. пл. 1982°), стойкостью к теплосменам и твердостью. П применимо для черных и цветных металлов, изделий из графита, керамики, стекла, пластмассы и других материалов; П могут наноситься на изделия любых габаритов, за исключением длинных труб диам. <50 *мм*. Рокид С изготовляется посредством обработки графитовой поверхности парами, получающимися при «кипении» кварцевого песка; при этом образуется SiC. Графитовые трубки сгорания реактивных двигателей, обработанные этим методом, хорошо сопротивляются износу и окислению. Э. С.

43957. **Керамические покрытия для ядерных реакторов. Ричмонд, Лефорт, Вильямс, Гаррисон** (Ceramic coatings for nuclear reactors. A progress report. Richmond Joseph C., Lefort Henry G., Williams Charles N., Harrison William N.), J. Amer. Ceram., Soc., 1955, **38**, № 2, 72—80 (англ.)

Испытано более 200 новых покрытий для защиты от окисления хромоникелевых и других легированных высокотемпературных сплавов, предназначенных для употребления в ядерных реакторах. Покрытия готовились из тонкодисперсных смесей, состоящих из фритты, глины и огнеупорных окислов (оптимальное весовое отношение фритты к окислу 65 : 35). Исследованы 85 новых фритт, не содержащих B_2O_3, с коэфф. поглощения тепловых нейтронов 0,15—0,50 барн, т-рой спекания $\leqslant 1430°$ и т-рой размягчения $\geqslant 790°$. Для приготовления фритт компоненты сплавляли при соответствующей т-ре, плав выливали в воду, затем фритту сушили и размалывали. Металлич. пластинки с поверхностью, очищ. пескоструйным методом, подвергались отжиму в атмосфере сухого водорода и травлению в различных р-рах, погружались в шликер, доведенный до нужной консистенции прибавлением воды или электролита, чтобы получить покрытие толщиной $\sim$0,025 *мм*. Затем образцы сушили при 104° и прокаливали 4 часа при т-ре, обеспечивающей наибольшую адгезию. Для испытания образцы толщиной 0,25 *мм* прокаливали в окислительной среде в общей сложности в течение 147 час. при 1040°. Затем маленькие участки образцов подвергали металлографич. исследованию. В качестве меры степени окисления измеряли разность толщины неповрежденной части металлич. пластинки для прокаленного образца по сравнению с непрокаленным, а также глубину поверхностного окисления и глубину волосяных трещин в металле и число последних на ед. площади. Наилучшие результаты показали покрытия с т-рой обжига 1010—1233°, в состав которых входят фритты типа силиката Ba с добавками BeO, CaO, ZnO, P_2O_5 и в некоторых случаях TiO_2. Состав одной из фритт (№ 435): SiO_2 51,02, BaO 25,51, CaO 6,12, ZnO 5,10, BeO 10,20, P_2O_5 2,04. В качестве огнеупорных окислов в состав лучших покрытий входят Cr_2O_3, CeO_2 и их смеси. Состав одного из покрытий (на основе фритты № 435) в вес. ч.: фритты № 435—65, Cr_2O_3 10, CeO_2 25, глины 5. Эти покрытия значительно уменьшают как глубину волосяных трещин, так и число последних на ед. поверхности. В. Ш.

43958. **Серебрение поверхности изоляционных материалов. Кейль, Офнер** (Metallisieren der Oberflächen von Isolierkörpern mit Silber. Keil, Offner), Elektron. Rundschau, 1955, **9**, № 12, 432—433 (нем.; рез. англ., русс.)

Рассматриваются 2 способа серебрения: 1) с помощью препаратов, закрепляемых вжиганием; 2) с помощью лака, закрепляемого сушкой. Вжигающийся препарат Ag представляет собою суспензию металлич. Ag или Ag_2O, или соли в канифольно-скипидарном р-ре. Флюсом служат соединения Pb или Bi. Т-ра вжигания на керамику 750—850°, на стекло 600° и на слюду $\leqslant 560°$. Электропроводность Ag-слоя составляет обычно $\sim$20% электропроводности массивного Ag. Препарат серебряного лака представляет собою суспензию тонкого порошкообразного Ag в лаке. Он может наноситься кистью. Проводимость слоя Ag-лака ниже, чем получаемого от вжигаемого препарата. На проводимость Ag-слоя большое влияние оказывает и форма частиц. Частицы свежеосажденного Ag имеют ясно выраженную структуру дендритов, а поэтому образуемые ими слои дают рыхлую, почти не обладающую проводимостью структуру. После же 50-часовой обработки (полировки) в шаровой мельнице частицы принимают округлую форму, и препарат после такой обработки дает уже по нанесении нормальную проводимость. С. Т.

43959. **Краски для печати контуров на керамической основе.**— (Inks for ceramic base printed circuits.—), Ceramics, 1955, **7**, № 73, 26—29 (англ.)

Кратко описывается приготовление и нанесение на керамику красок из металлич. порошков или соединений металлов (серебра) в виде металлич. порошка, или различных соединений: окисей, хлористого, углекислого резината с небольшим добавлением флюса на органич. связующем, загущенном скипидаре, маслах, разведенных на толуоле, бутиловом или амиловом ацетатах; печатаются по стеклу или керамике, сушатся

и обжигаются при 300—700°. В результате получаются хорошо закрепленные проводящие металлич. контуры. Перечисляются другие металлы (Al, Sb, Bi, Co, Cu, Au, In, Pb, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Ag, Sn), могущие наноситься на керамику и стекла. С. Т.

43960. **Керамика. От драгоценных камней до инструментов.** **Пицинич** (Ceramics: from jewels to tools. Picinich D. G.), Iron Age, 1955, **176**, № 10, 35 (англ.)

Кратко описываются защитные керамич. покрытия, наносимые на металл способом распыливания через пламя. Основными из них являются окислы глинозема и циркония, особо стойкие к коррозии и эрозии. С. Т.

43961. **Керамика.** **Митчелл** (Ceramics. Mitchell Lane), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 9, Part 2, 1956—1962 (англ.)

Рассматриваются исследовательские работы в области высокотемпературных керамич. материалов и новых методов их исследования. Указываются основные характеристики искусств. алмаза, сапфира, карбидов Zr, Ti, Si и B, боридов Ti, Zr, Mo, огнеупорных покрытий, абразивов, металлокерамич. композиций, диэлектрич. и спец. несиликатных материалов — титанатов и полупроводниковых материалов. Обращается внимание на работы по исследованию стеатита, полустеатита, кордиерита, муллита, цирконового фарфора, продуктов вулканич. происхождения и т. д. Рассматриваются работы по получению стекла спец. назначения, эмалей и волластонитовых материалов, а также работы по исследованию сырья — глин, каолинов и каменистых материалов. Библ. 85 назв. Г. М.

43962. **Введение в новую керамику.**— (An introduction to newer ceramics.—), Ceramic Ind., 1955, **65**, № 4, 91, 124—125 (англ.)

Приводится краткое описание свойств и областей применения следующих новых видов керамики: титановой, глиноземной, стеатитовой, термически стойкой, ферритовой на основе спекания окислов Fe, Zn и Mn или Fe, Zn и Ni и высокоогнеупорной на основе карбидов, боридов, нитридов, солицидов и спец. окислов: BeO, CaO, MgO, ZrO_2 и т. д. С. Т.

43963. **Лаборатория [Всеобщей компании электричества в Кролле (США)] по ускорению внедрения результатов исследовательских работ по новым видам керамики и металлов.**— (New ceramics and metals laboratory to speed use of research findings.—), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 9, 314—316 (англ.)

43964. **Применения циркона и двуокиси циркония в керамике. Часть II.** **Пил** (The ceramic applications of zircon and zirconia. Part 2. Peel G. N.), Ceramics, 1955, **7**, № 77, 207—214 (англ.)

Обзор. Применение силикатов Zr, циркона и двуокиси Zr в керамич. красках, цирконовом фарфоре в качестве огнеупоров и для пескоструйной очистки. Часть I см. РЖХим, 1956, 16806. В. Я.

43965. **К вопросу о спекании ThO_2.** **Джонсон, Кертис** (Note on sintering of ThO_2. Johnson J. R., Curtis C. E.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 12, 611 (англ.)

В случаях применения ThO_2 для ядерных реакторов необходимо ее получение с максимально возможной плотностью. Однако при т-рах $< 2000°$ ThO_2 спекается очень медленно. Вводимые для повышения скорости спекания ThO_2 добавки должны обладать миним. сродством к нейтронам. Из ряда испытанных окислов, повышающих скорость спекания ThO_2, оказались CaO и SrO. При этом при введении 10 мол. % CaO к ThO_2 образуется твердый р-р CaO в ThO_2 без изменения куб. элементарной ячейки ThO_2. Опыты спекания смесей ThO_2-CaO в среде H_2 не были более успешными, чем спекание чистой ThO_2. Таким образом, при т-ре спекания 1800° удавалось получить ThO_2 с плотностью в 97% от теоретич. или 99,5% от возможной плотности, учитывая добавку в 0,5 вес. % CaO. Приведена кривая спекания ThO_2 при 1700°. А. Ч.

43966. **К изучению материалов из чистых окислов.** **Мак-Крейт** (Processing studies on pure oxide bodies. McCreight Louis R.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 8, 378—385 (англ.)

Приведен обзор методов получения плотной однофазовой керамики. Наилучшие результаты при любом материале, устойчивом к графиту, дает метод горячего прессования. Литье из расплава, также дающее возможность получить высокоплотные изделия, дает материал сравнительно грубокристаллич., что во многих случаях является нежелательным. Общепринятыми методами формования изделий из чистых окислов, так же как и из других керамич. материалов, являются прессование, литье и протягивание. Для получения плотных и прочных изделий из непластичных керамич. материалов методами протягивания, литья или сухого прессования рекомендуются: 1. Использование высокообожженных или плавленых материалов максимально возможной чистоты. 2. Применение продолжительного мокрого помола (для получения тонкодисперсной массы) в стальном или облицованном резиной оборудовании. При этом для получения оптимальной прочности изделий в каждом случае следует иметь кривую зависимости прочности от продолжительности помола. 3. Сокращение промывки материала к-той (когда такая промывка необходима) и обеспечение лучшего распределения размера частиц. Тонкоизмельченный материал должен быть смешан с некоторым кол-вом грубого материала. 4. В случае сухого прессования желательной является как предварительная грануляция материала, так и гидростатич. допрессование образцов. Выполнение указанных мероприятий способствует получению высокоплотных керамич. изделий при более низких т-рах обжига. А. Ч.

43967. **Металлокерамика — новое решение вопроса о стойкости к термическому удару.** **Ставролакис** (Cermets a new solution for thermal shock. Stavrolakis J. A.), Aero Digest, 1955, **70**, № 1, 22—26 (англ.)

Металлокерамика находит все большее применение при изготовлении реактивных двигателей, газовых турбин, клапанов авиационных поршневых двигателей большой мощности, защитных чехлов для термопар и т. д. К ее достоинствам относятся: высокая термостойкость, износоустойчивость, очень хорошие механич. свойства при высоких т-рах, значительное соотношение между прочностью и весом. Существенный недостаток металлокерамики — высокая стоимость. Металлокерамика может быть трех типов: 1) механич. смесь (напр., Ni-BeO, Mo-ThO_2); 2) состав, рассчитанный на хим. р-цию между компонентами (напр., Cr-Al_2O_3, Si-MgO); 3) состав с образованием твердого р-ра (напр., Zn-Al_2O_3, Be-MgO, Si-ThO_2). Чтобы металлокерамика обладала высокой т-рой плавления и стойкостью к окислению, необходимо соблюдение четырех условий: 1) должна быть связка между металлом и неметаллом; 2) т-ра плавления металла должна быть выше т-ры службы; 3) окись металла должна быть огнеупорной при т-ре службы; 4) решетки образующихся окислов должны быть достаточно плотными, чтобы уменьшить диффузию кислорода внутрь и ионов металла наружу. Металлокерамика изготавливается методами, применяемыми в керамике и порошковой металлургии — холодным, горячим и гидравлич. прессованием, и методом шликерного литья. Шихта приготовляется из порошков металла и огнеупорного компонента, которые смешиваются в шаровой мельнице. Происходящее при этом намазывание металла на зернах керамич. частиц способствует однородному

перемешиванию. Обычно используются порошки с размером частиц от 150 μ до мелких (все зерна <44 μ). Чем тоньше порошок, тем лучше перемешивание металла с неметаллом. Однако при тонкости ⩽0,1 μ металлы (даже Fe и Ni) начинают легко окисляться. Наличие в таких порошках большого кол-ва адсорбированного воздуха снижает плотность упаковки их частиц. Используя порошок трех фракций —крупной, средней и мелкой, можно добиться 70% заполнения объема. Приведены важнейшие свойства 18 различных составов металлокерамики. А. М.

43968. Расплавы в высоковакуумных аппаратах. Шварц-Бергкампф (Einschmelzungen in Hochvakuumapparaten. Schwarz-Bergkampf E.), Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1955, **100**, № 7—8, 248—250 (нем.)

Получение прочных и плотных соединений металлов с неметаллич. материалами усложнено различием коэфф. температурного расширения; сопротивление растяжению неметаллич. материалов (стекла, керамики) примерно в 10 раз меньше сопротивления сжатию. При соединении стекла с металлом прочное и плотное соединение достигается сравнительно легко благодаря низкой т-ре плавления стекол и способности расплавов растворить окислы металлов, но температурная устойчивость таких соединений при заделке металла внутрь стекла относительно низка. Более термически стойкое соединение получается между металлом и керамикой; изготовление такого соединения, особенно больших размеров, затруднительно, так как требует металлизации поверхности керамики благородными металлами или цирконием. Соединение с высокой механич. прочностью и термич. стойкостью вплоть до т-ры размягчения стекла получается при затвердевании стекла внутри трубы. Еще более прочное соединение получается в случае, если металлич. оболочка имеет форму, близкую к сферич.; такие соединения сохраняют герметичность под вакуумом при т-рах до 400° и аналогично предварительно напряженному железобетону не испытывают растягивающих напряжений. В. К.

43969. Пластичная масса и порошки, прессуемые в увлажненном состоянии. Боден (Pate plastique et poudre humectée pressée. Bodin V.), Bull. Soc. franç. céram., 1955, № 26, 15—21 (франц.; рез. англ., нем.)

Увлажненные прессуемые порошки успешно применяются в произ-ве огнеупорных изделий и мелких керамич. деталей точных размеров. Исследованиями установлено, что в пластичной массе, содержащей достаточное кол-во воды, последняя оказывает особое влияние на колл. часть глины. На основании изучения осколка керамич. вазы, которая в течение 4500 лет находилась под действием влаги и не разрушилась, а также изучения других образцов древних керамич. изделий, было показано, что возможно твердение массы в результате обжига, не сопровождающегося полной дегидратацией. И. С.

43970. О правильном режиме формовки фарфоровых изделий. Бочваров (За правилен режим на формуване на порцелановите изделия. Бъчваров Вл.), Лека промишленост, 1955, № 5, 16—18 (болг.)

Для получения высококачественных фарфоровых изделий фарфоровая масса должна быть хорошо гомогенизированной и иметь равномерную влажность. Положительное влияние на качество фарфора оказывают вакуумирование массы и ее вылеживание, но применяемые вакуум-тоншнейдеры не достигают цели. Во избежание образования вздутий в отформованных изделиях транспортировку валюшки от вакуум-пресса на рабочее место следует производить на спец. тележках или платформах. Края валюшки при формовке должны удаляться. Они должны готовиться из одного куска массы, иначе при сушке и обжиге образуются трещины по месту соединения кусков. Формы должны готовиться из высококачественного гипса и использоваться ⩽70—120 раз. Изделие не должно иметь местных утолщений. При оправке необходимо тщательно зачищать острые края, так как на них не держится глазурь, что ведет к появлению пузырей. При мокрой оправке надо избегать чрезмерного увлажнения поверхности. В. Р.

43971. К вопросу о подсинивании керамических масс. Клуг (Etwas über das Masseblauen. Klug Jacob), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1956, **89**, № 2, 28—30 (нем.)

Естественные сырые керамич. материалы всегда содержат небольшие примеси соединений Fe, которые окрашивают при обжиге черепок фаянса в желтоватый тон. Под глазурью этот тон усиливается. Соединения Co окрашивают массу в синий цвет. Желтая окраска черепка нейтрализуется вводом в фаянсовую массу незначительных кол-в соединений Co. Обычно при приготовлении массы в шаровые мельницы добавляются сернокислый Co и сода, которая осаждает последний в виде углекислого Co. Приводятся расчетные таблицы для определения потребных кол-в сернокислого Co и соды для его осаждения. С. Т.

43972. Производство фарфора в Лимузене. Рено (Innovations dans l'industrie de la porcelaine a l'Union Limousine. Renault Pierre), Ind. céram., 1955, № 469, 269—276 (франц.)

43973. Факторы, влияющие на макроструктуру прессованного стеатита. Фишер, Поттер (Factors affecting the physical structure of dry pressed steatite. Fisher J. R., Potter J. F.), Amer. Ceram. Soc., Bull., 1955, **34**, № 6, 177—181 (англ.)

Исследовано влияние гранулометрич. состава масс на макроструктуру стеатита. Рассматриваются значение мокрого помола и свойства связок, применяемых при прессовании. Наиболее подходящим в качестве связки является эмульгированный воск, вводимый в мельницу в начальной стадии помола массы. Для контроля качества прессования рекомендуется определение кажущегося об. веса массы, необходимая плотность которой достигается тщательным рассевом и грануляцией порошка. Наиболее благоприятное сочетание для получения порошка высокой плотности с хорошей текучестью при заполнении полости пресс-формы дает фракция 20—40 меш (64—256 *отв/см²*). Приведены данные по определению соотношения между кажущимся об. весом прессуемых гранул порошка, плотностью и огневой усадкой прессованного образца. Установлено, что плотность прессованных изделий зависит от давления прессования. При использовании метода взвешивания в ацетилен-тетрабромиде установлено, что плотность обожженного изделия связана с режимом обжига. Показано, что при правильном обжиге плотность обожженного изделия не зависит от факторов, определяющих огневую усадку (приложенное давление и об. вес гранул). Для оценки внутренней структуры стеатита рекомендуется использовать определение плотности обожженного изделия в дополнение к обычным методам испытания по водопоглощению и прокрашиванию. Г. М.

43974. Стеатитовые массы.— (Specksteinmassen.—), Keram. Z., 1955, **7**, № 5, 229—230 (нем.)

Стеатиты подразделяются на следующие группы: 1) из чистого талька-жировика с усадкой при обжиге в 2%, обеспечивающие высокую точность изделий; 2) нормальные стеатиты состава (в %): обожженный тальк 60, сырой тальк 25, полевой шпат 6, жирная глина, 9; 3) щел.-зем. бесполевошпатовые стеатиты примерного состава (в %): тальк сырой 87, карбонат

бария 8, пластич. глина 3, бентонит 2, известковый шпат 1; 4) муллитосодержащие плотные стеатиты состава (в %): силлиматит 30, сырой тальк 25, жирные глины 20, черепок 3, полевой шпат 5, каолин 8; 5) муллитсодержащие пористые стеатиты состава (в %): силлиманит 28, прокаленный тальк 25, сырой тальк 5, жирная глина 42 с водопоглощением при обжиге на 1410° в 1—5% и при обжиге на 1300° с водопоглощением 7—15%; 6) цирконсодержащие стеатиты с пористостью 15—20% состава (в %): циркон 10, тальк-жировик 10, шамот 46, жирная глина 34. Приводятся сравнительные физ.-механич. и диэлектрич. свойства этих групп стеатитов. Отмечается, что добавление талька в муллитовые массы сильно повышает термостойкость последних, так образуются массы системы $MgO — Al_2O_3— SiO_2$ с низким коэфф. термич. расширения. При повышении дисперсности талька образуются мелкие кристаллы с плотной, равномерной структурой черепка. Диэлектрич. потери при этом снижаются. Повышенная усадка масс с высокодисперсным тальком может быть компенсирована повышением давления при прессовании. Так прессование при давл. в 1400 *кг/см²* уменьшает усадку с 12 до 9%. Тальк с средней величиной частиц в 0,46 μ может дать такую же усадку, как тальк в 2,50 μ, спрессованный под давл. в 560 *кг/см²*. С. Т.

43975. **Стеатит, как керамический изолятор. Марцанаско** (La steatite come isolante ceramico. Marzanasco Vittorio), Elettrificazione, 1955, № 4, 171—173 (итал.)

Тальк, применяемый в произ-ве изоляторов, должен содержать ≤1,1% CaO и Fe_2O_3 и 3% Al_2O_3. Содержание талька в шихте составляет 75—90%. Стеатитовые изделия имеют коэфф. термич. расширения 6,0—8,0·10^{-6}, об. сопротивление при 20° 10^{12}—10^{13} *ом·см* диэлектрич. постоянную — 6, коэфф. диэлектрич. потерь в сухом состоянии 10—15·10^{-4}. И. С.

43976. **Увеличение содержания муллита в керамических изделиях путем изменения технологического процесса. Свенцкий** (Świększanie zawartości mulitu w wyrobach ceramicznych przez zmianę procesu technologicznego. Święcki Zbigniew), Przegl. electrotechn., 1955, **31**, № 10—11, 685—688 (польск.)

Муллит образуется в каолините при т-ре ~1000°. Учитывая это, качество электротехнич. фарфора может быть повышено путем выдерживания изделий при обжиге в течение некоторого времени при этой т-ре. Е. С.

43977. **Диэлектрические потери окиси алюминия. Богородицкий Н. П., Полякова Н. Л.,** Докл. АН СССР, 1954, 95, № 2, 257—259

При использовании деталей из алюминоксида выявилась неустойчивость угла диэлектрич. потерь tg δ. Показано, что в монокристаллах корунда, сплавленных в водородно-кислородном пламени, tg δ так же мал, как и в поликристаллич. корунде, полученном из х. ч. Al_2O_3. Добавка окиси Na к х. ч. Al_2O_3 вызывают отчетливое изменение tg δ в зависимости от характера газовой среды. Обжиг образцов в окислительной среде повышает tg δ, в восстановительной — приводит к малому tg δ. Подтверждено, что электрич. свойства α-глинозема (корунда) при всех условиях термич. обработки весьма высоки. Модификация γ-глинозема имеет пониженные показатели электрич. свойств и еще ниже электрич. показатели β-глинозема. Поэтому наблюдаемое в корундовой керамике понижение электрич. свойств зависит от возможного наличия в ней β-глинозема, образующегося в процессе обжига изделий в присутствии примесей в глиноземе в условиях окислительной среды. Обжиг такой керамики в восстановительной среде приводит к улучшению электрич. свойств благодаря разрушению β-глинозема и перехода его в α-модификацию. Этот же процесс разрушения β-глинозема и перехода его в α-модификацию можно осуществить прокаливанием глинозема в любой среде в присутствии, напр., борного ангидрида. А. Ч.

43978. **Сегнетоэлектрические свойства метаниобата свинца. Гудман** (Ferroelectric properties of lead metaniobate. Goodman G.), J. Amer. Ceram. Soc., 1953, **36**, № 11, 368—372 (англ.)

В системе $PbO — Nb_2O_5$ показано наличие двух соединений: $Pb(NbO_3)_2$ и $Pb_2Nb_2O_7$. При комнатной т-ре диэлектрич. проницаемость ε для $Pb(NbO_3)_2=280$ и пьезомодуль меньше, чем у титаната бария примерно в два с небольшим раза. Диэлектрич. гистерезис и высокая ε с резким максимумом при т-ре Кюри 570° уменьшающаяся затем в соответствии с законом Кюри—Вейсса, указывают на то, что метаниобат свинца — сегнетоэлектрич. материал. Пирониобат свинца в температурном интервале от —200 до +750° не обнаруживает никаких диэлектрич. аномалий. Меньшие по сравнению с титанатом бария значения электромеханич. характеристик $Pb(NbO_3)_2$ в значительной степени компенсируется его более широким температурным интервалом применимости: поляризованные образцы $Pb(NbO_3)_2$, нагретые до 570°, не обнаруживали никакого изменения пьезоэлектрич. свойств после их охлаждения. А. Ч.

43979. **Исследования термисторов. Рутковский** (Badania nad termistorami. Rutkowski W.), Biul. inform. Hutnik (Stalinogród), 1954, **21**, № 4, 13, 14 (польск.)

Термисторы получены из смесей следующих окислов: а) Fe_2O_3, CaO с $ZrO_2·SiO_2$; б) $ZrO_2·SiO_2$ с Ni; в) CuO + $+Mn_3O_4$; г) чистой CuO. Пробы а и б имели сопротивление порядка 10^7—10^8 *ом·см*, мало увеличивающиеся с ростом т-ры, пробы в и г — сопротивление порядка 10^2—10^5 *ом·см*, но большую зависимость его от т-ры при сохранении хороших механич. свойств. Пробы изготовлялись под давл. 1000—5000 *кг/см²*. Пробы спекались при 600—900°. Для сохранения стабильности сопротивления пробы подвергались искусств. старению при 150—200° в течение нескольких часов. Е. С.

43980. **Новые керамические изделия. Монден** (Les produits céramiques nouveaux. Mondin Charles), Monit. trav. publ. et bâtim., 1955 **52**, № 53, 19, 21 (франц.)

Среди новых материалов особое место занимают пустотные блоки размером 15×20×40, 20×20×40, 20×25×40 и 20×30×40 *см*. Удобство сочетания этих кирпичей и их легкий вес позволяют быстро осуществлять кладку стен. В настоящее время создаются спаренные блоки и блоки, которые при кладке стены дают небольшой опуск лицевой поверхности на нижерасположенный блок. Отмечается также применение в строительстве крупных блоков и прочных панельных перекрытий между балками. С. Т.

43981. **Склонность к образованию трещин кирпича-сырца из пропаренной и холодной глины во время сушки при низкой температуре.—** (De scheurgevoeligheid van vormlingen van gestoomde en van koudverwerkte klei bij een droogproces op een laag temperatuur-niveau.—), Klei, 1955, **5**, № 3, 111—113 (голл.)

Кирпич-сырец из пропаренной глины обнаружил меньшую склонность к образованию трещин во время сушки при низкой т-ре (13°), чем сырец холодного прессования. Это было установлено сравнением максимально допустимых скоростей сушки, при которых еще не появлялись трещины: при сушке сырца холодного прессования потеря влаги не должна была превышать 20—24 *г/час*, для сырца горячего прессования — 30—35 *г/час*, при сухом весе кирпича ~4360 *г*. К. Г.

43982. **Изучение эфлоресценции под влиянием строительного раствора на керамических пластинках.**

Ритчи (Study of efflorescence produced on ceramic wicks by masonry mortars. Ritchie T.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 10, 362—366 (англ.)

Исследовалась способность строительных р-ров вызывать эфлоресценцию (Э) на обожженных керамич. материалах. Керамич. образцы в форме пластинок помещались в цилиндры, наполненные строительным р-ром различных составов, смачивались и сушились. Процесс состоял из 10 циклов. После этого образцы высушивались, промывались водой, снова высушивались и взвешивались. Разница в весе показывала кол-во отложившихся на образце растворимых солей, что количественно определяло размеры Э. В результате исследования 60 р-ров установлено, что портландцемент способствует Э, особенно сильно действуют щел. материалы (Na_2O и K_2O). Применение извести снижает Э. Г. М.

43983. **Изучение эфлоресценции на опытных кирпичных столбах. Ритчи** (Study of efflorescence on experimental brickwork piers. Ritchie T.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 10, 357—361 (англ.)

Исследована эфлоресценция (Э) на кирпичных столбах, сделанных из 3 типов кирпичей и 6 строительных р-ров, в которых изменялось соотношение портландцемента, извести и песка. Установлено, что размеры Э зависят от содержания портландцемента в р-ре, типа кирпича и времени года. Портландцемент, замещающий известь в р-ре, способствует Э. Отмечено, что Э наблюдается в холодное время года. Размеры ее связаны с пористостью кирпича. Г. М.

43984. **Сушка сырца. Сандфорд, Лильегрен** (Torkningen av råtegel och dennas inverkan på teglets frostbeständighet. Sandford Folke, Liljegren Berne), Chalmers tekn. högskol. handl., 1955, № 160, 1—22 (швед.; рез. англ.)

Для того, чтобы избежать образования структурных трещин у сырца со слоистым строением, сушка должна осуществляться в соответствии со следующими правилами: 1) сырец следует сушить при той же т-ре, которую он имеет при выходе из ленточного пресса; для увеличения скорости сушки следует увеличивать скорость воздушного потока; 2) если обстоятельства заставляют увеличить т-ру сырца, что может иметь место, напр. зимой, когда глина холодная, это повышение т-ры должно быть достигнуто путем предварительного подогревания глины до ее загрузки в ленточный пресс; 3) т-ра сушки должна быть относительно низкой, в пределах 15—30°, в соответствии с т-рой сырца на выходе из ленточного пресса; 4) в случае повышения т-ры сырца в процессе прессования необходимо в дальнейшем соответственно повысить т-ру сушки сырца в сушилах. В. З.

43985. **Исследование на модели воздушных потоков в сушилах. Винтер** (Modellversuche über die Strömungsvorgänge in Trockenanlagen. Winter H.), Ziegelindustrie, 1954, **7**, № 12, 465—470 (нем.)

В различных местах опытной сушилки размещались увлажненные гипсотрепельные кирпичи. По степени обезвоживания этих кирпичей устанавливалась интенсивность воздушных потоков в разных зонах сушилки при различных схемах подачи воздуха. Е. А.

43986. **Избыток воздуха при обжиге строительной керамики. Шюн** (Der Luftüberschuβ beim keramischen Brennen. Schuen Wilhelm), Keram. Z., 1955, **7**, № 2, 61—63

Анализируется процесс горения в печах для обжига керамич. изделий (главным образом кольцевые печи) и пересматриваются результаты обширной работы Зегера (1875 г.) по аналогичному вопросу. Указывается на ошибочность выводов заводской практики по определению коэфф. избытка воздуха на основе анализа дымовых газов и дается ряд примеров и метод расчета по рациональному определению действительной величины этого коэфф. в кольцевых печах при разнообразных топливах. М. С.

43987. **Простейший, бесстаночный способ изготовления цементно-песчаной черепицы. Иванищук** (Найпростіший, безверстатний спосіб виготовлення цементно-піщаноі черепиці. Іванищук В), Сільське будівництво, 1955, № 1, 12—13 (укр.); Сельское стр-во, 1955, № 1, 12—13 (русс.)

Черепица формуется на доске-поддоне произвольной длины шириной 40 *см* при помощи металлич. формы-рамки размером 400×222 *мм* и гладилки-шаблона. По мере формования форма-рамка последовательно перемещается по длине поддона, причем гребень последующей черепицы образуется пазом предыдущей. Для предотвращения слипания гребня с пазом между ними прокладывается металлич. лист соответствующей конфигурации. Е. Ш.

43988. **Об эксплуатации печей для обжига кирпича. Гёчман** (Bemerkungen zur Instandhaltung von Ziegelei-Brennöfen. Goetschmann Hans), Silikattechnik, 1955, **6**, № 12, 544 (нем.)

В случае сильно разъеденной кладки кольцевых или камерных печей используется защитная трамбовочная масса, состоящая из молотого шамота (огнеупорность 1710—1730°, величина зерен 0—5 *мм*) и пластичной глины. Неплотности швов кирпичной кладки заделываются массой. Защитная обмазка на новую кладку готовится из шамота, глины и дающей глазурь добавки; размер частиц смеси 0—0,5 *мм*. Масса наносится на кладку последовательно двумя слоями, каждый толщиной в 1 *мм*. Печь разогревается лишь после высыхания нанесенной замазки, подъем т-ры постепенный, охлаждение кладки медленное. Даются последовательность расположения зон кольцевой печи, длина их и принцип регулирования подачи воздуха и отвода газов. В. Т.

43989. **Модернизация завода, производящего строительный кирпич.**— (New equipment et Joberns works, Walsall.—), Brit. Clayworker, 1955, **64**, № 764, 257—261 (англ.)

43990. **Содержание окиси алюминия и огнеупорность шамотного кирпича. Банерджи** (Alumina content and p. c. e. value of firebricks. Banerjee J. C.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull. 1954, **1**, № 2, 3—7 (англ.)

В спецификациях Индийского ин-та стандартов обусловлены требования к хим. составу и огнеупорности кирпичей: $Al_2O_3 > 40\%$, огнеупорность не ниже 32,5—33 конуса Ортона; $Al_2O_3 > 30\%$ и $SiO_2 < 65\%$ — конус > 30; $Al_2O_3 > 25\%$ и $SiO_2 < 70\%$ — конус > 27. Было проведено исследование, имеющее целью определить зависит ли огнеупорность от кол-ва Al_2O_3. Одну группу конусов готовили из шихт, содержащих 30—50% огнеупорных глин 4 различных месторождений и 70—50% обожженный высокоглиноземистой каранпурской глины. 2-ю группу конусов готовили из шихт, содержащих те же огнеупорные глины в кол-ве 95—65 и 5—35% обожженного боксита двух различных месторождений. На основании данных хим. анализа каждого из компонентов рассчитывалось кол-во Al_2O_3 в каждой шихте и экспериментально определялась огнеупорность образцов. У 1-й группы образцов содержание Al_2O_3 колебалось в пределах 33—38%, однако огнеупорность изменялась мало и соответствовала конусу Ортона 31—32. У 2-й группы конусов кол-во Al_2O_3 было 27—49%, а огнеупорность по конусам Ортона 30-33. Следовательно, огнеупорность не определяется одним лишь содержанием Al_2O_3. Она зависит от т-ры обжига, присутствующих примесей, степени образования муллита и ряда других факторов. В. З.

43991. Заметки о зависимости между объемным весом и теплопроводностью теплоизоляционных огнеупоров. Каулинг, Эллиотт, Хейл (Note on the relationship between bulk density and thermal conductivity in refractory insulating bricks. Cowling K. W., Elliott A., Hale W. T.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, **53**, № 8, 461—473 (англ.)

Были измерены об. вес (ОВ) и теплопроводность (Т) у 44 теплоизоляционных кирпичей марки А, характеризуемых ОВ 0,73 *г/см³*, и у 31 кирпича марки В, с ОВ 0,46 *г/см³*. Все кирпичи изготавливались в обычных производственных условиях. Статистич. анализ полученных результатов показывает, что ОВ не является единственным фактором, влияющим на Т. У кирпичей марки А только в 50 случаях из 100 Т может быть объяснена ОВ, а у кирпичей марки В — в 22 из 100, в остальных 78 случаях Т зависела от других факторов. Оценка Т одного отдельно взятого кирпича только лишь по его ОВ может дать весьма неточные результаты. У кирпичей с ОВ 0,46 *г/см³* Т может колебаться в пределах 0,15—0,20 *ккал/м час град*, а у кирпичей с ОВ 0,80 *г/см³*— в пределах 0,23—0,29 *ккал/м час град*. Однако определение Т по среднему значению ОВ нескольких, напр. 9, кирпичей дает достаточно точные для практич. целей результаты. Подчеркивается, что приведенные результаты применимы только для частного случая двух указанных марок кирпичей, изготовленных из одинаковых исходных материалов по идентичному процессу. Значительное улучшение теплоизоляционных свойств может быть достигнуто, если будут выявлены факторы, кроме ОВ, влияющие на величину Т. Приведена дискуссия по докладу. В. З.

43992. Ползучесть огнеупорных материалов. Партридж (Creep of refractory materials. Partridge J. H.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, **53**, № 11, 731—740 (англ.)

При изыскании средств против образования трещин в стекловаренных горшках было найдено, что образцы из глин, применяемых для изготовления горшков, под воздействием небольшой нагрузки при т-ре ~1400° постепенно удлиняются и по истечении длительного периода времени разрушаются. Было найдено, что более кислые глины с содержанием Al_2O_3 20% обладают значительно меньшей ползучестью, чем глины с 27% Al_2O_3, и что срок службы горшков из этих глин в 3 раза выше. Исследование ползучести как средство изыскания более стойкого стеклоприпаса было применено также к огнеупорному стеклоприпасу для ванных печей. Кривые ползучести образцов из огнеупорной глины при 1350° и нагрузке 1 *кг/см²* показывают, что скорость ползучести изменяется во времени. С увеличением содержания Al_2O_3 скорость ползучести в интервале времени 200—480 час. увеличивается в среднем с $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ *мм/мм/час* при 21% Al_2O_3 до $8 \cdot 10^{-5}$ *мм/мм/час* при 27% Al_2O_3. С повышением т-ры обжига образцов скорость ползучести уменьшается, а при увеличении нагрузки увеличивается прямо пропорционально. Изучено влияние добавки флюсов на скорость ползучести. С увеличением т-ры нагрева образцов скорость ползучести у шамотных образцов возрастает прямо пропорционально на $1{,}24 \cdot 10^{-5}$ *мм/см* при каждом увеличении испытательной т-ры на 10°. У образцов из пластичной глины или из каолина без шамотного наполнителя скорость ползучести выражается экспоненциальной зависимостью от т-ры испытания, что связано с изменением вязкости стеклофазы. При добавке к глине 40% шамота зависимость скорости ползучести от т-ры становится вместо экспоненциальной прямолинейной. В. З.

43993. Ползучесть огнеупорных материалов при высоких температурах. Партридж, Адамс, Басби (The creep of refractory materials at elevated temperatures. Partridge J. H., Adams O., Busby T. S.), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 9, 952—960 (англ.; рез. франц., флам., нем.)

Огнеупорность при измерении т-ры при помощи конусов Зегера представляет собой недостаточный критерий для выбора марки огнеупора для стекловаренных печей. Огнеупоры состоят из кристаллов, связанных стеклофазой, текучесть которой может быть изучена путем измерения степени растяжения образца из огнеупорного материала под действием небольших усилий на растяжение при высоких т-рах. Такое испытание ведется на образцах круглого или квадратного сечения (ф 15 или 15×15 *мм*) длиной 250 *мм* в печи, у которой нагревательная обмотка расположена на длине 120 *мм*, благодаря чему на центральном участке образца длиной 25 *мм* т-ра распределена равномерно. Образец нагружается постоянным по величине растягивающим напряжением (500—2000 *г/см²*), удлинение измеряется при помощи оптич. системы. 1-й метод испытания, называемый высокотемпературным испытанием на растяжение, состоит в повышении т-ры с равномерной скоростью 10 *град/мин* до разрушения образца. 2-й метод испытания, называемый испытанием ползучести, заключается в длительной выдержке образца (до 800 час.) при постоянной т-ре и измерении удлинения образца. Испытание образцов шамотных огнеупоров на растяжение показало, что при одинаковом содержании Al_2O_3 (43—44%) и равной огнеупорности (1750—1770° по конусам Зегера) у 2 различных марок огнеупоров т-ра разрушения при растяжении под нагрузкой 500 *г/см²* была соответственно 1550° и 1630°. Силлиманитовый огнеупор, испытанный под нагрузкой 500 *г/см²* поставки, разрушился в этих же условиях при 1450°, а после дополнительного обжига при 1550°— при 1650°. Испытание 2 марок шамотных составов для стекловаренных горшков, содержащих соответственно 28 и 19% Al_2O_3, показали, что испытания только на растяжение недостаточно для правильной оценки качества огнеупора. Испытание ползучести выявило, что образец с 28% Al_2O_3 при нагрузке 500 *г/см²* при 1400° разрушился через 53 часа, а образец с 19% Al_2O_3 не разрушился после 200 час. Применение последней марки огнеупора привело к увеличению срока службы горшков. Показано, что в процессе длительного испытания ползучести у огнеупорной глины с высоким содержанием Al_2O_3 происходит рекристаллизация с образованием хорошо развитых кристаллов муллита, ассоциированных с тридимитом и стекловидным кремнеземом. Исследована ползучесть образцов из каолина и комовой глины при 1300, 1350, 1400° при постоянной нагрузке, а также при переменных нагрузках от 1000 до 5000 *г/см²* при постоянной т-ре 1350°. Полученные зависимости показывают, что ползучесть этих материалов происходит вследствие вязкого течения. Дана эмпирич. ф-ла для определения ползучести в функции от длительности выдержки под нагрузкой. Исследованы растяжение, ползучесть и коррозионная устойчивость 7 промышленных марок брусьев стекловаренных печей. Огнеупоры, изготовленные из более чистых исходных материалов, при испытании на растяжение разрушаются при т-ре на 200° выше, при этом быстрая деформация начинается лишь при т-ре >1600°; ползучесть резко уменьшается и это явление сопровождается значительным увеличением коррозионной стойкости. На основе результатов испытаний выбран более стойкий стеклоприпас. В. З.

43994. Получение и испытание бадделеито-корундовых электроплавленных огнеупоров. Соломин Н. В., Галдина Н. М., Стекло и керамика, 1956, № 1, 1—5

Испытывались плавленные при 2100—2500° огнеупоры (бакор) из смеси технич. глинозема и цирконового концентрата. Хим. состав бакора (Б) из 1-й и 3-й опытных партий соответственно (в %): SiO_2 14,42—15,05; ZrO_2 15,20—22,57; Al_2O_3 66, 97—60,54; TiO_2 0,32—0,41; Fe_2O_3 0,63—0,43; Na_2O 1,14—0,73. Главные кристаллич. фазы Б — корунд (α-Al_2O_3) и бадделеит (ZrO_2). Т-ра начала размягчения Б под нагрузкой 2 *кг/см²* 1620—1810°, предел прочности при сжатии $\sim$5000 *кг/см²*, средний линейный коэфф. расширения в интервале т-р 20-1100° $76\cdot10^{-7}$. Стеклоустойчивость Б по отношению к стекломассе, содержащей (в %): SiO_2 73,00, SO_3 0,55, Al_2O_3 0,37, Fe_2O_3 0,06, CaO 6,47, MgO 3,46, Na_2O 16,55, на уровне зеркала стекла 0,38 *мм/сутки*. Стеклоустойчивость керамич. высокоглиноземистого (Al_2O_3 66,90%) и корундового ($Al_2O_3 + TiO_2$ 95,9%) огнеупоров в тех же условиях соответственно 1,24 и 0,62 *мм/сутки*. При производственном испытании в кладке варочной части бассейна стекловаренной ванной печи в зоне наивысшей т-ры Б показал лучшую устойчивость, чем электроплавленный циркономуллит. Т. Р.

43995. Свойства корундового микролита. Китайгородский И. И., Павлушкин Н. М., Стекло и керамика, 1955, № 11, 16—21

Подробно описаны свойства корундового микролита (спеченный корунд очень тонкой микроструктуры), применяемого для инструментальных целей и в машиностроении (резцы по металлу, фильеры, нитеводители, сопла и т. п.), Свойства микролита: уд. в. 3,999 *г/см³*, об. в. до 3,96—3,98 *г/см³*, твердость по Роквеллу (шкала А) 92—93, микротвердость 210 тыс. *кг/см²*, сопротивление изгибу до 59 *кг/мм²*, сопротивление сжатию до 57 тыс. *кг/см²*, теплопроводность при 20° 0,042 *кал/см сек град*, коэфф. теплового расширения (при 20—800°) $85\cdot10^{-7}$. Приведены данные о высокой хим. стойкости микролита. Даны микроснимки травленых шлифов различных вариантов спеченного корунда, с помощью которых иллюстрируется отличие корундового микролита от других типов спеченного корунда. Н. П.

43996. Огнеупоры для котельных установок. II, III. Хартли (Refractories for boiler plints. II, III. Hartley James H.), Steam Engr, 1954, **23**, №275, 424—427, № 276, 468—471 (англ.)

II. Приводятся описание свойств огнеупоров для котлов и требования, предъявляемые к огнеупорным цементам. Рассматриваются причины разрушения огнеупорной кладки.

III. Приведены данные о хим. составе и свойствах 17 сортов огнеупорных кирпичей, применяемых в котельном деле, и указаны области их применения. Сообщение I см. РЖХим., 1955, 26889. Е. А.

43997. Испытание шамотных огнеупоров под нагрузкой. Браун, Сосман (The load test for fireclay refractories. Brown William E., Sosman Robert B.), Brit. Clayworker, 1955, **63**, № 753, 291—297 (англ.)

Исследовано влияние размеров образца (О) на результаты испытания огнеупоров под нагрузкой (Н), зависимость величины деформации от т-ры, величины Н и времени. Испытания проводились в цилиндрич. печи с тангенциальными газовыми горелками. Н передавалась на О посредством корундового стержня и опорного бруска. Поверхности соприкосновения О и нагрузочного стержня пришлифовывались. Т-ра в печи измерялась платино-платинородиевой термопарой и оптич. пирометром. Изменение размеров О в процессе испытания измерялось катетометром. О в ненагруженном состоянии нагревался до т-ры опыта и нагружался лишь после выравнивания т-ры, которое определялось по прекращению линейного расширения О. Замеры производились через 2 мин. после приложения Н и затем через каждые 15 мин. Т. Р.

43998. Монолитные огнеупоры в установках каталитического крекинга в псевдоожиженном слое. Пол (Monolitic refractories in fluid catalytic cracking refinery units. Paul W. B., Jr), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, **33**, № 4, 108—10 (англ.)

Указывается на применение цельнонабивных огнеупорных бетонов в регенераторах, реакторах, и т. п. Г. М.

43999. Огнеупоры для газогенераторов. Оливер, Карр (Some observations on refractories for gas retorts. Oliver H., Carr K.), Refractories J., 1955, **31**, № 10, 544—554 (англ.)

Срок службы огнеупоров в газогенераторах (Г) зависит от 3 основных факторов: 1) тщательного регулирования т-ры и давления и регулярного осмотра Г; 2) свойств сжигаемого угля; 3) свойств огнеупоров, которые для различных участков Г должны быть разными. Колебания т-ры порождают в огнеупорах напряжения, вызывающие образование трещин и отколов. Свод Г обычно выкладывается из шамотных огнеупоров, которые должны обладать высокой плотностью и низкой газопроницаемостью, чтобы противостоять проникапию углеводородов и щел. паров, выдерживать колебания т-ры и быть механически прочными, чтобы противостоять истиранию и ударам. Для днища Г применяются шамотные огнеупоры, последние должны быть устойчивыми против деформации под нагрузкой при умеренных т-рах и стойкими против истирания. Основной корпус Г выкладывается из динасовых и полукислых огнеупоров, которые должны длительно выдерживать т-ры горения и механич. нагрузку и обладать относительно низкой пористостью и проницаемостью, чтобы противостоять проникапию газов, жидкости и пыли. Конструкция Г должна оставаться газонепроницаемой в процессе сжигания топлива, поэтому огнеупоры должны обладать постоянством объема и не разрушаться под влиянием температурных колебаний. Описаны методы произ-ва шамотных, динасовых, силлиманитовых и высокоглиноземистых огнеупоров для Г и их свойства. Кирпичная кладка должна быть газонепроницаемой, стыки — тонкими. Применяемые цементы не должны химически взаимодействовать с огнеупорами и должны обладать одинаковым с ними термич. расширением. В. З.

44000. Изучение кинетики превращения кварцитов Японии. Определение порядка реакции. Токуда (本邦產珪石の單味燒成の場合における遲鈍型轉移の速度. 反應次數の決定. 德田種樹), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1955, **63**, № 715, 582—589 (япон.; рез. англ.)

Найдено, что превращение кварца в кристобалит в кварците является р-цией 1-го порядка. Вычислены константы скорости превращения различных модификаций кварца и изучено влияние размеров кристаллов на скорость превращения. Установлено, что изменение размеров зерен 0,4—9 *мм* при отсутствии минерализатора не влияет на скорость перерождения. Поэтому ур-ние Августиника (Ж. прикл. химии, 1946, **19**, № 10-11, 1189) и Яндера (W. Jander, Z. angew. Chem., 1928, **41**, № 3, 73) для японского кварцита неприемлемо. Вычислена и определена экспериментально зависимость кажущейся пористости анизотропного поликристаллич. агрегата от необратимого термич. расширения. Под необратимым термич. расширением понимается разность между уд. объемным расширением агрегата и монокристалла, которая получается за счет того, что при расширении монокристалла удлинение по различным осям неодинаково и равно у кварца 1,77, 1,77 и 1,01% по 3 осям. У поликристаллич. агрегата удлинение одинаковое по всем 3 осям и равно 1,77%. Величина поправки равна 0,75%. Учитывая эту зависи-

мость, можно точно определить скорость превращения кварцита. В. Р.

44001. Огнеупорные материалы для производства эмалей. Слосон, Клементс (Refractory materials for the vitreous-enamelling industry. Slawson R. J., Clements J. F.), Sheet Metal Inds, 1955, **32**, № 340, 617—624, 626 (англ.)
См. РЖХим, 1956, 4526.

44002. Целесообразность применения огнеупорного стеклоприпаса с повышенным содержанием глинозема. Гельман В. А., Инфор.-техн. сб. Центр. н.-и. лабор. электротехн. стекла, 1955, № 2, 29—42

Описаны опыты по испытанию для стекловарения огнеупоров с повышенным содержанием глинозема. Указывается на целесообразность применения глинокаолиновых масс взамен обычных многошамотных для произ-ва стеновых, донных и фасонных брусьев. Н. П.

44003. Огнеупоры для печей керамической промышленности.— (Refractories for kilns for the ceramic industries.—), Ceramics, 1955, **7**, № 81, 383—388 (англ.)

Дан обзор типов и конструкций печей, применяемых в керамич. пром-сти. Отмечается тенденция к более широкому применению теплоизоляционного огнеупорного кирпича в горячей зоне печей со стороны, обращенной к рабочему пространству. Свойства кирпичей: рабочая т-ра 1350—1550°, огнеупорность (в конусах) 31—33, об. в. 0,76—1,02 *г/см*³, кажущаяся пористость 67,7—64,5%, теплопроводность при 600° 0,26—0,41 *ккал/м час град*. Чтобы предотвратить выкрашивание и увеличить механич. прочность изоляционных кирпичей, на их поверхность наносят цирконсодержащий слой. Теплоизоляционная футеровка дает значительную экономию топлива в печах периодич. действия. В. З.

44004. Специальные огнеупоры для верхнего строения ванной печи и фидеров. Часть II. Нофт (Special refractories in super-structure and feeder. Knauft Robert W.), Brick and Clay Rec., 1954, **125**, № 2, 69,83 (англ.)
Часть I см. РЖХим, 1956, 33248.

44005. Технологический процесс з-да «Магнезит» и перспектива развития производства магнезитовых огнеупоров Красс Я. Р., Сб. студ. науч. работ. Киевск. политехн. ин-та, Киев, 1955, 75—85

44006. Применение молотой негашеной извести для отделочных работ в зимнее время. Дубжинская (Wapno mielone niegaszone w zastosowaniu do robót elewacyjnych zimą. Dubrzyńska Hanna), Mater. budowl., 1956, **11**, № 1, 16—18 (польск.)
Установлена возможность выполнения в зимнее время отделочных и штукатурных работ вяжущими смесями на основе молотой негашеной извести. Известково-глиняные смеси показали лучшие результаты, так как для известково-цементных смесей не удается достичь постоянства объема. Состав смесей (известь : глиняное тесто : песок речной : вода) 1 : 0,5—1 : 4—5 : 1,2. Песок до употребления подогревался до 20°, вода не подогревалась. Е. С.

44007. Заметки о взаимодействии извести с кизельгуром. Лапужад, Вожен (Remarques sur l'interaction chaux-kieselgur. Lapoujade P., m-me, Vogein M. P.), Bull. Soc. franc. céram., 1955, № 28, 3—12 (франц.; рез. нем., англ.)
Изучено взаимодействие извести и 4 разновидностей кварцевых материалов (озерный кизельгур, морской кизельгур, кремнезем и кремнезем с 10% органич. добавки). Последние 2 разновидности представляли собой продукт разложения кремния, не содержащего диатомита. Р-ции изучались на смесях весом 20 *г*, содержащих 30% извести в среде дистилл. воды, с конц-ией ~18 *г* CaO в 1 *л* воды, которые хранились в герметически закрытых сосудах емк. 300 *мл* в течение одного месяца при 20°. Ежедневно образцы взбалтывались для того, чтобы сменить поверхности контакта. Конечный продукт декантировался 10 *л* дистилл. воды. Результаты хим. анализов образцов показывают, что кол-во присоединенной извести у первых трех образцов примерно одинаковое (29%), в то время как у образца с органич. добавкой оно значительно меньше, что объясняется тормозящим действием этой добавки. Кол-во свободной CaO, наоборот, значительно выше в образце с органич. добавкой. Расчеты, сделанные на основании результатов хим. анализов, показывают, что состав первых трех образцов приблизительно отвечает ф-ле Тэйлора для гидросиликата кальция SiO_2 0,8—1,5 $CaO \cdot nH_2O$. Дифференциально-термические и рентгено-структурные анализы подтверждают, что гидратированная известь в присутствии аморфной SiO_2 образует в водн. среде гидрат метасиликата Ca, который при последующем кратковременном нагревании при относительно низкой т-ре 800—900° быстро превращается в β-метасиликат Ca (волластонит). Такое превращение происходит даже в процессе дифференциально-термического анализа. В присутствии органич. добавки происходит преимущественно адсорбция извести молекулами аморфной SiO_2, а хим. соединения образуются в таком объеме, что термич. анализом не выявляются. Дополнительно было изучено взаимодействие извести с кизельгуром в водн. среде в зависимости от времени по истечении 1, 8, 15 и 30 дней. Термич. анализы показывают наличие экзотермич. эффекта, соответствующего образованию волластонита, уже по истечении 8 дней. В безводн. среде р-ция извести с кизельгуром весьма незначительна. Полученный таким способом волластонит может быть использован в качестве связки в керамич. составах или как самостоятельный состав для получения изделий с высокими диэлектрич. свойствами. В. З.

44008. К вопросу о взаимодействии обожженной окиси магния с двуокисью углерода и водой. Альгёйер, Калер (Über die Reaktion von Sintermagnesit mit Kohlendioxyd und Wasser. Allgeuer K., Kahler F. V.), Radex Rundschau, 1955, № 6, 563—570 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовано взаимодействие обожженной MgO с CO_2 и H_2O при давлениях CO_2 200—1200 *мм* и содержании H_2O 3—20%. Во всех случаях конечный продукт р-ции представлял собой гидратную форму углекислого Mg, в котором соотношение $H_2O : CO_2 = 3 : 1$, чему соответствует ф-ла $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. При нагревании продукта до 130° часть H_2O удаляется из системы, соотношение $H_2O : CO_2$ становится равным 1 : 0,6, что соответствует составу промышленного углекислого Mg. Полученные результаты подтверждены данными рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов. Изучение кинетики р-ции показывает, что она зависит от содержания H_2O. Чем выше давление CO_2 и содержание H_2O, тем полнее протекает р-ция. В. З.

44009. Рекомендуемые методы контроля производства гипса. Цешевский (Zasady i wybrane metody kontrol produkcji gipsu. Ciezsewski Marcin), Cement. Wapno. Gips., 1955, **11**, № 12, 259—265 (польск.)

Изложен опыт Сталиногорского гипсового комбината и данные из советской литературы по методам контроля произ-ва гипса. Е. С.

44010. Сравнительные испытания ангидритовых вяжущих. Гримме, Мартини (Vergleichsuntersuchungen mit Anhydritbindern. Grimme Hel-

mut, Martini Otto), Silikattechnik, 1954, **5,** № 9, 392—396 (нем.)

Приводятся результаты стандартных испытаний трех различных ангидритцементов, выполненных параллельно двумя лабораториями. Предлагается внести в стандарт ограничение усадки и набухания ангидритцементов, а также испытание прочности методом вдавливания в испытуемый образец стального шарика. Опыты подтвердили недопустимость применения ангидридцементов во влажных помещениях. Е. А.

44011. **Применение комплексометрического анализа в цементном производстве. Рио, Тодаро** (Applicazioni delle analisi complessometriche in cementeria. Determinazione degli ioni Ca, Ma, Fe Sr. Rio Arturo, Todaro Maria), Ind. ital. cemento, 1955, **25,** № 6, 145—151 (итал.)

Рассмотрены методы комплексометрич. определения Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} и Sr^{2+} и различные индикаторы, применяемые при анализах. Рекомендован простой и быстрый способ анализа цементов и подобных им материалов с применением комплексиона III. И. С.

44012. **Рентгенограммы силикатов кальция и цементных клинкеров при высоких температурах. Трёмель, Мёллер** (Rentgenogramy krzemianów wapieni i klinkrów cementowych w wysokich temperaturach. Trömel G., Möller H.), Cement. Wapno. Gips., 1955, **11,** № 12, 269—275 (польск.)

Перевод см. «Zement — Kalk — Gips», 1952, 5/41, № 8.

44013. **Применение «ализарина S» при объемном определении окиси магния в карбонатах, силикатах и цементном клинкере. Неверовский** (Emprego de «alizarina S» na determinação titulométrica de magnésio em carbonatos, silicatos, clinquer e cimento. Neverovsky Eugenio), Rev. brasileira quim., 1953, **36,** № 211, 23—24 (порт.)

Описана методика анализа карбонатов, клинкера и цемента. Ализарин S применяется в виде 1%-ного водн. р-ра. Средняя величина расхождения между отдельными результатами определения MgO весовым и объемным способами колеблется от —0,07 до +0,02%. И. С.

44014. **История развития портландцемента. Фудзии** (ポルトランドセメント發達の沿革. 1. 藤井光藏), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1955, № 105, 28—33 (япон.)

44015. **Тампонажные цементы и уплотняющие смеси для нефтяных скважин. Хемпель** («Modifizierte» Zemente und abdichtende Mischungen für Sondenbehandlung im Ölfeld. Hempel B.), Erdöl-Ztg, 1954, **70,** № 5, 29—37 (нем.)

Дан обзор применяющихся в США тампонажных цементов и уплотняющих смесей для нефтяных скважин. Широкое применение получила добавка к портландцементу 8—12% бентонита и 0,25—0,75% лигносульфата Ca, замедляющего схватывание и способствующего диспергированию цемента. Каждый процент добавленного бентонита увеличивает водопотребность смеси на 4%. По данным одного опыта добавка к цементу 4% бентонита удлинила время загустевания смеси в 1,5 раза и снизила прочность цементного камня на растяжение при 70° в суточном возрасте в 2 раза в 7-суточном возрасте на 40%. Под названием «Pozmix» для тампонажа выпускается цемент, состоящий из 50% портландцементного клинкера и 50% пуццолановых пород, к которым добавляется 2% бентонита. Для удаления цементного камня соляной к-той к цементу добавляют 30% молотого известняка. Для тампонажа применяется также гипс с добавкой замедлителей схватывания. Некоторое распространение получили также смеси цемента, бентонита или гипса с минер. маслами. В связи с их высокой стоимостью относительно редко применяются цементы на основе искусств. смол. Из последних иногда применялись фенолформальдегидные и другие смолы. Е. А

44016. **О выборе способа производства цемента. Больковский** (Która z metod stosować przy produkcji cementu? Bolkowski Jerzy), Cement. Wapno, Gips, 1955, **11,** № 12, 275—277 (польск.)

Аргументы О. Фойгтлендера (РЖХим, 1956, 23177) об экономич. превосходстве сухого способа справедливы применительно к печам Леполь. Выбор способа произ-ва цемента зависит также от характера сырья. Е. С.

44017. **Исследование химической стойкости цементов. Блах** (Badanie odporności cementów na działanie czynników chemicznych. Błach Stanisława), Cement. Wapno. Gips., 1955, **11,** № 12, 265—269 (польск.)

На основе анализа описываемых в литературе способов определения хим. стойкости цементов и проведенных опытов с пятью образцами указывается на желательность определения хим. стойкости всех цементов в различных агрессивных средах с целью более радионального применения цементов в строительстве. Е. С.

44018. **Замечания к статье Элиаш «Повышение производительности вращающихся печей на цементных заводах». Канхёйзер** (Poznámky k článku s. ing. Eliáše: Zvýšení vykonu rotačních pecí v cementárnách. Kanhäuser F.), Stavivo, 1955, **33,** № 4, 136 (чеш.)

Приводятся примеры положительного влияния устройства порогов на футеровке печи и грануляции сырьевых материалов. См. также РЖХим, 1955, 43649. Е. С.

44019. **Помол цемента с применением классификатора. Сен-Жак** (Broyage et sélection du ciment. Saint-Jacques C.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1954, № 465, 185—186 (франц.)

Широкому распространению классификаторов в цементной пром-сти препятствовала их малая производительность. Применение классификаторов «Сен-Жак» большой производительности увеличило производительность шаровой мельницы длиной 12 *м* и диам. 2 *м* с 9 до 11 *т/час*, расход электроэнергии снизился с 44,5 до 40,5 *квт-ч* на 1 *т* готовой продукции, при этом т-ра цемента при выходе из мельницы равна 100°, а при выходе из классификатора 80°. Е. А.

44020. **Влияние качества топлива на производительность цементных печей. Анзельм** (L'Influence du combustible sur la cuisson du ciment. Anselm Wilhelm), Rev. matér. constr. et trav. publics 1954, № 465, 159—168 (франц.; рез. англ.)

Установлена зависимость производительности шахтных и вращающихся цементных печей от теплотворной способности, содержания летучих и крупности зерен топлива. При уменьшении теплотворной способности топлива от 7000 до 5000 *ккал* производительность шахтной печи уменьшается на 34% и расход топлива увеличивается в 2 раза. Применение топлива с теплотворной способностью <5500 *ккал* не обеспечивает необходимой для обжига клинкера т-ры. Е. А.

44021. **Новый норвежский цементный завод. Ратл** (A/S Christiania Portland Cementfabrik. Norway's oldest and newest cement plant features unusual methods and equipment. Rutle Johs), Pit and Quarry, 1953, **46,** № 4, 92—98 (англ.)

Приводится описание вновь построенного в Норвегии цементного з-да производительностью 280 000 *т* в год. Е. А.

44022. **Цемент в шахтном строительстве. Ломмацш** (Zement im Bergbau. Lommatzsch

Alexander), Bergakademie, 1955, **7**, № 9, 419—426 (нем.)

Обзорная статья, в которой приводятся сведения о возможных областях применения цемента и бетона в шахтном строительстве, а также о влиянии состава заполнителей и бетонной смеси на прочность бетона. См. также РЖХим, 1956, 23170. Е. Ш.

44023. **Об усадке твердеющих масс и ее определении.** Хуммель (Vom Schwinden zementgebundener Massen, seiner Messung und seinen Auswirkungen. Hummel A.), Betonstein-Ztg., 1955, **21**, № 6, 249—257 (нем.; рез. англ., франц.)

См. РЖХим, 1956, 13687.

44024. **К статье Фильчаковой «Технологические полузаводские испытания нового асбесто-цементного материала».** Гирншаль (K článku doc. Dr E. Filčákové Technologicke poloprovozní zkoušky s novou asbestocementovou hmotou. Hirnšál J.), Stavivo, 1955, **33**, № 4, 133 (чеш.)

Удовлетворительные изделия получаются только при добавлении $\leqslant 25\%$ «Д-массы». См. также РЖХим, 1956, 1578. Е. С.

44025. **Определение содержания воды в бетоне при твердении. Дискуссия по статье Блэкмана.**— (Method for estimating water content of concrete at the time of hardening. Discussion of a paper by James S. Blackman.—), J. Amer. Concrete Inst., 1954, **26**, № 4, part 2, 544-1—544-4 (англ.)

Проведены опыты на двух составах бетона с содержанием цемента 223—390 $кг/м^3$ при пластичности, измеряемой осадкой конуса 5—17,5 *см*. Бетонные цилиндры 11,25×22,5 *см* после суточного хранения в формах во влажных условиях освобождались от форм и подвергались различным условиям хранения: 1) 27 суток воздушно-сухого хранения; 2) твердение во влажных условиях в течение 6 суток; 3) твердение во влажных условиях в течение 6 суток и воздушно-сухое — 21 сутки; 4) твердение во влажных условиях в течение 27 суток. Затем все образцы погружались в воду на 24 часа. Во всех случаях вес образцов после 24-часового погружения в воду превышал первоначальный вес. Условия хранения образцов оказали существенное влияние на изменение веса бетона. Большее прибавление в весе образцов наблюдалось в образцах, хранившихся 27 суток во влажных условиях. С повышением пластичности бетона также увеличивался вес образцов. Выражена тенденция в сильном увеличении содержания воды в бетоне для более жирных составов при всех условиях хранения образцов, за исключением влажного. Адсорбционная способность бетона увеличивается с увеличением величины В/Ц независимо от наличия или отсутствия в бетоне воздухововлекающих добавок. Установлена зависимость между величиной адсорбции высушенных при 107° образцов и содержанием воздуха в свежем бетоне. Изменения в содержании воздуха в бетоне при обычном насыщении образцов водой не оказывали влияния на величину адсорбции бетона. При насыщении образцов водой под вакуумом адсорбция заметно увеличивалась с увеличением содержания воздуха в бетоне. См. также РЖХим, 1955, 2563. П. З.

44026. **Зависимость между водопотребностью, плотностью и показателем зернового состава заполнителей для бетона.** Кучинский (Zależność między wodożądnością a wskaźnikiem uziarnienia i szczelnością kruszywa do betonu. Kuczynski Władysław), Inz-ia i budown., 1954, **11**, № 9, 277—281 (польск.)

На основе многочисленных эксперим. данных выведена зависимость между водопотребностью бетона на данных заполнителях их зерновым составом и плотностью. Приводятся приемы аналитич. и графич. определения водопотребности бетона различной подвижности. Е. А.

44027. **Причины образования трещин в бетоне.** Леви (Les causes de la fissuration du béton. Lévy Jean-Pierre), Bâtir, 1954, № 42, 32—37 (франц.)

Дана классификация трещин, образующихся в бетоне до и после его затвердения. Приведены основные причины трещинообразования и указаны меры по их устранению. Е. А.

44028. **Пластификация бетона.** Марошеки (A beton plasztifikálása. Marosszéki Miklós), Magyar epitöipar, 1955, **4**, № 5—6, 221—228 (венг.; рез. русс., франц.)

В качестве пластификатора применялся экстракт сульфитного целлюлозного щелока в кол-ве 0,3% от содержания цемента, пересчитанный на сухое в-во. Установлено, что В/Ц пластифицированного бетона уменьшается в зависимости от увеличения конц-ии пластификатора только до определенного предела (в данном случае до 1%). Прочность пластифицированных бетонов в конечном итоге больше, чем у обыкновенных. Добавление пластификатора не влияло на об. вес бетонов. Также было найдено, что применение пластификатора не оказывает вредного влияния на пропаривание бетона. Ожидаемая экономия цемента при применении пластификатора $\sim$ 10—15%. П. Д.

44029. **Бетоны и замазки, твердеющие на морозе.** Котлицкая (Betony i zaprawy twardniejące na mrozie. Kotlicka Renata), Meter. budowl., 1956, **11**, № 1, 12—14 (польск.)

Дан обзор результатов лабораторных исследований и производственного опыта по применению бетонов и р-ров, твердеющих на морозе. Е. С.

44030. **О применении пластификаторов и порообразователей, в особенности при изготовлении тяжелого бетона.** Эльснер-фон-Гронов (Betonverflüssiger und Porenbildner im besonderen Hinblick auf die Herstellung von Schwerbeton. Elsner v. Gronow H.), Bauwirtschaft, 1955, **А9**, № 18, 464—467 (нем.)

Автор классифицирует добавки следующим образом: пластификаторы, воздухововлекающие добавки, воздухововлекающие пластификаторы, уплотняющие добавки, уплотняющие добавки с воздухововлекающим эффектом. Добавки рекомендованные пат. ФРГ 837967 и 922695, относятся к особому виду добавок, меняющих свойства воды затворения, напр., снижающих ее поверхностное натяжение. Даны практич. указания по применению добавок. См. также РЖХим, 1956, 7591. Е. Ш.

44031. **Хлористый кальций в бетонных смесях.** Лённрот (Kalsiumkloridi betoniseoksissa. Lönnroth A. B.), Rakennustaito, 1955, № 6, 162—163 (фин.)

Проводились опыты по применению в холодную погоду бетонной смеси, содержащей $CaCl_2$. При т-ре бетонной смеси с $CaCl_2$ +20° и +40° прочность на сжатие через 3 суток была одинакова и равнялась 80 $кг/см^2$, а без $CaCl_2$ равнялась при +40° 30 $кг/см^2$ и при +20° 24 $кг/см^2$. Т-ра воздуха во время опыта была 0°. Если т-ра падала ниже —10°, то бетонная смесь с $CaCl_2$ уже не твердела. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 4598. М. Т.

44032. **Упругость и призменная прочность легких бетонов, в частности газо- и пенобетона.** Шефлер (Elastizität und Prismendruckfestigkeit von Leichtbeton, im besonderen von Gas-und Schaumbeton. Schäffler H.), Betonstein-Ztg, 1954, **20**, № 10, 432—434 (нем.; рез. англ., франц.)

Опытами установлено, что модуль упругости газо- и пенобетона зависит от его об. веса и кубиковой проч-

ности. Эта зависимость может быть выражена ф-лой: $E = 6000 \sqrt{\gamma^3 R}$, где γ — об. вес. высушенного при 105° бетона в *г/см*³, а R — его кубиковая прочность в *кг/см*². Эта ф-ла применима также для обычного тяжелого бетона. В проведенных опытах общая деформация пропаренных образцов и образцов, твердевших на воздухе, была на 10—30% больше упругой деформации. Для образцов, пропаренных под давлением, эта разница составляла всего 10%. Если отношение высоты призм к их ширине не превышает 5, призменная прочность пено- и газобетона в среднем равнялась кубиковой прочности. Для обычного бетона отношение кубиковой и призменной прочности равно 0,80. Е. А.

44033. Бетон для подводного бетонирования способом вертикально перемещающейся трубы. Курочкин С. Н., Тр. Центр. н.-и. ин-та мор. флота, 1955, **1**, № 3, 3—28

Бетонная смесь (БС), применяемая для подводного бетонирования способом вертикально перемещающейся трубы, должна обладать подвижностью, характеризуемой величиной осадки конуса 16—17 *см* при первоначальном заполнении труб и 18—22 *см* в процессе бетонирования. Время, в течение которого величина осадки конуса БС снижается до 14—15 *см*, принимается как показатель стабильности смеси. Среднее значение этого показателя 1,53 часа. Установлено, что величина показателя стабильности БС не зависит от сроков схватывания цемента. Она определяется опытным путем для каждой партии вяжущего. Показатель стабильности увеличивается по мере снижения относительного водоотделения БС. Высокая подвижность и стабильность БС, используемых для подводного бетонирования, достигается применением мелких песков в увеличенном кол-ве (близком к кол-ву щебня), увеличением расхода цемента, введением пластифицирующих добавок. Приведены примеры расчета рациональных составов БС. И. Б.

44034. Об исследованиях в области материалов и конструкций в США (I, II). Брокар (Quelques aspects de la recherche sur les matériaux et les constructions aux États-Unis I, II. Brocard M. J.), Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics, 1953, **6**, № 67—68, 643—656; № 69, 791—808 (франц.)

Из цементов в США применяют только портландцементы различного минералогического состава. Для определения уд. в. и содержания воды в бетонах применяются радиоактивные изотопы. В технологии бетона широко применяют добавки, преимущественно воздухововлекающие. Изучено влияние на свойства бетона некоторых полимеров винила. Широко используются покрытия, наносимые на поверхность бетона и замедляющие испарение воды. В последнее время значительное применение получили пуццоланические материалы, в особенности пылевидная зола теплоцентралей. В строительстве широко применяется стекло. Керамика используется главным образом как облицовочный материал. Для внутренней отделки применяют эмульсионные краски на основе латекса. Для окраски промышленных зданий (при агрессивных условиях) применяют краски на синтетических смолах. И. С.

44035. Огнеупорный бетон для футеровки резервуаров. Уайгант, Балкли (Refractory concrete for refinery vessel linings. Wygant J. F., Bulkley W. L.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, **33**, № 8, 233—239 (англ.)

Рассмотрено применение огнеупорного бетона для футеровки регенераторов, контактных трубопроводов, циклонов, дымовых труб крекинг-заводов, в дистилляторах и других резервуарах до т-р ≤ 1000°. В качестве заполнителей, кроме обожженной огнеупорной глины, в зависимости от условий службы бетона используют хромиты, MgO, Al_2O_3, муллит, шпинели и т. п. В качестве вяжущего предлагается цемент, содержащий алюминат кальция. Приведены составы огнеупорных бетонов, технология их укладки и поведение в службе. В заключение указывается на необходимость крит. подхода к вопросам использования бетонов в условиях высоких т-р. А. Ч.

44036. Огнеупорные бетоны в керамической и кирпичной промышленности. Робсон (Castable refractory construction in the ceramic and brick industries. Robson T. D.), Claycraft, 1955, **28**, № 4, 244—258 (англ.)

Детально рассмотрены основные принципы получения, свойства и область применения огнеупорных бетонов (ОБ). Для изделий, имеющих тонкое сечение (<50 *мм*), размер зерен заполнителя должен быть <3,2 *мм*; для сечений >150 *мм* — <17,5 *мм*; для более массивных изделий — до 37 *мм*. Применение более крупного заполнителя создает ряд трудностей. Экономически наиболее выгодно применять заполнитель, состоящий из зерен различных размеров, начиная с максимально допустимых для изделия данного сечения и кончая тонкими фракциями. Кол-во последних должно составлять 10—15%. При недостатке тонких фракций масса плохо твердеет, при их избытке увеличивается усадка. В качестве заполнителя обычно применяется измельченный шамот. При надлежащем его кол-ве ОБ может применяться при т-рах до 1300—1350°. Для более высоких т-р применяются более огнеупорные заполнители. Даны кривые рабочей т-ры ОБ с различными заполнителями при различных соотношениях заполнителя и высокоглиноземистого цемента. С увеличением кол-ва цемента огнеупорность бетона понижается, а прочность увеличивается. ОБ приобретает высокую прочность при нормальной т-ре по истечении 24 час., при последующем обжиге, в связи с частичной дегидратацией связки, прочность снижается; дальнейший нагрев до т-ры >900° приводит к образованию керамич. связи между цементом и тонкими фракциями заполнителя, в связи с чем прочность ОБ в рабочих условиях возрастает. Даны три стандартных состава бетонов для 1000—1350°, для изделий различных сечений. ОБ, предназначенные для работы при т-рах < 1000°, готовят с повышенным содержанием цемента; для т-р > 1400° снижают содержание цемента и в качестве заполнителя применяют шамот, содержащий >40% Al_2O_3 или силлиманит. При приготовлении ОБ следует соблюдать те же правила, что и для обычных бетонов, но кроме того, учитывая, что шамотный заполнитель интенсивно поглощает влагу, необходимо перед введением цемента выдержать заполнитель в чистой воде с тем, чтобы он в дальнейшем не поглощал воду из смеси после формования изделия. По этой же причине после затворения водой смесь следует интенсивно перемешивать. Загрязнение смеси портландцементом, известью, гипсом и т. п. оказывает вредное влияние на усадку и процесс схватывания ОБ. Максим. прочность достигается в случае, если наружные поверхности сохраняются во влажном и холодном состояниях в течение первых 24 час. В аварийных случаях можно вводить ОБ в строй через 4 часа после заливки. Нагрев ОБ до момента удаления влаги и конституционной воды следует вести медленно, после чего его можно нагревать и охлаждать по любому режиму. ОБ обладает высокой термич. устойчивостью и выдерживает многократные циклы нагревания до белого каления и охлаждения в воде. Важным свойством ОБ является равенство между его объемом в отформованном и рабочем нагретом состоянии, в связи с чем нет необходимости предусматривать зазоры в местах стыков для теплового расширения.

Теплоизоляционный огнеупорный бетон (ТОБ) получают из смеси легковесного заполнителя и высокоглиноземистого цемента. В качестве заполнителя применяют обожженный диатомит, вермикулит, пеношлак, дробленый изоляционный кирпич. ТОБ допускает нагрев поверхности до 1000°, а в некоторых случаях до 1300°. Возможно получение комбинированного бетона, состоящего из слоя ОБ и ТОБ, которые могут затвердевать одновременно, образуя монолитный материал. Даны многочисленные примеры применения ОБ и ТОБ в печах различных типов и в вагонетках. В. З.

44037. **Гудронобетоны. Уте** (Bétons goudronneux. Outer P.), Rev. gén. routes et aérodr., 1955, **25**, № 282, 75—80, 83—87 (франц.)

Приведен краткий обзор состояния вопроса о применении гудронобетонов и результаты лабор. испытаний систем наполнитель — вяжущее и песок — наполнитель — вяжущее. В качестве наполнителя применялись молотые мрамор, порфир, шлак, портландцемент, уголь, сланец. Описаны результаты опытов с наполнителем порфиром. Определяли скорость удлинения образцов, содержащих 17,5—24% гудрона, и вычисляли вязкость смесей. Оптимальное содержание гудрона составляет 19% по весу. Результаты определения оптимального содержания вяжущего методом измерения скорости удлинения и определения пустотности в уплотненном состоянии совпадают. При изучении системы песок — вяжущее использовали природные кварцевые пески с зернами менее 0,5 *мм* и пески, полученные дроблением мрамора, порфиров и шлаков, с зернами остроугольной формы размером 0,074—2 *мм*. Оптимальное содержание гудрона при искусств. песках 5—6%, а при естественных 3—3,5%. Смесь песок — наполнитель — вяжущее достигает максим. плотности (пустотность 1—2%) при содержании наполнителя в смеси песок — наполнитель в кол-ве 20—35%. Приведено описание образцов дорожных одежд, взятых с шоссе после эксплуатации в течение двух зим и одного лета, в условиях напряженного движения. И. С.

44038. **Шлаки доменных печей и их переработка в термакадам, в бетоны на черных вяжущих или гравий, покрытый черным вяжущим. Галибер** (Les laitiers de hauts-fourneaux et leur transformation en tarmacadam et en matériaux ou en gravillons enrobés. Calibert R.), Rev. gén. routes et aérodr., 1955, **25**, № 282, 65—74 (франц.)

Приведен обзор способов изготовления термакадама и развития техники его применения в дорожном строительстве. Рассмотрена технология изготовления бетона на гудроне и битуме в качестве вяжущих и разогретого шлакового заполнителя, а также и технология изготовления гравия, покрытого черным вяжущим. Во Франции изготовляют в год <500 000 *т*, а в Англии — 3 млн. *т* термакадама. И. С.

44039. **Влияние заполнителя на объемные изменения бетонных изделий и возникающие в них напряжения. Хенк** (Einfluß des Zuschlages auf Formänderungen und Spannungen im Betonwerkstein. Henk B.), Betonstein-Ztg, 1955, **21**, № 7, 323—326 (нем.)
См. РЖХим, 1956, 7526.

44040. **Дискуссия по статье Манш «О гранулометрии вибрированных бетонов». Габеф; ответ автора на дискуссию** (A propos de l' article de M. H. Manche «La granulométrie des bétons vibrés». Gabeff M. B. La réponse de l'auteur. Rev., matér. constr. et trav. publics, 1954, № 465, 187—189 (франц.)

Приведены данные, показывающие, что при относительно малых расходах цемента (от 235 до 370 *кг/м³*) прочность бетона может достигнуть 570—1000 *кг/см²*. В одном опыте уменьшение тонины помола цемента сверх 4450 *см²/г* не сопровождалось увеличением прочности бетона, которая при расходе цемента 375 *кг/см³* в 7-дневном возрасте составляла 797 *кг/см²*. Для каждого бетона имеется оптимальное отношение уд. поверхностей цемента и заполнителей. Чем больше уд. поверхность цемента, тем больше его расход на 1 *м³* бетона с высокой прочностью в поздние сроки. См. также РЖХим, 1955, 10050. Е. А.

44041. **Исследования в области тепловлажностной обработки бетонов. Граф** (Feststellungen zur Dampfhartung des Betons. Graf Otto), Betonstein-Ztg., 1955, **21**, № 9, 407—409 (нем.; рез. англ., франц.)
См. РЖХим, 1956, 20049

44042. **Основные принципы подбора состава бетонной смеси. Мак-Интош** (Basic principles of concrete mix design. McIntosh J. D.), Cement, Lime and Gravel, 1954, **29**, № 3, 116—128 (англ.)
См. РЖХим, 1956, 10499.

44043 К. **Производство кирпича и черепицы на сезонных заводах. Новопашин А. А., Горных В. П.** Куйбышев, Книгоиздат, 1955, 135 стр., илл., 2 р. 10 к.

44044 П. **Процесс, приводящий к увеличению белизны глины. Шнейдер** (Process for improving the brighthess of clay. Schneider Charles H.) [Minerals and Chemicals Corp. of America]. Пат. США 2693319, 2.11.54

Для увеличения белизны глины, содержащей слипшиеся частицы каолинита и железосодержащего титанового минерала, ее суспендируют в инертной жидкой среде и подвергают срезывающему действию такой интенсивности и продолжительности, чтобы обеспечить отделение друг от друга слипшихся частиц. Отделившийся каолинит становится значительно более исходной глины. М. К.

44045 П. **Обработка глин, отмученного мела и подобных им материалов. Кларк** (Treatment of clays, precipitated chalk and the like..Clark N. O.) [English Clays Lovering Pochin and Co., Ltd]. Англ. пат. 706429, 31.03.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 7, 324 (англ.)]

Отмученные глины и мел с размером частиц порядка 10 μ обрабатываются таким образом, что отфильтрованный материал, имеющий влагосодержание на 4% ниже, чем у материала, отпрессованного под давл. 7 *кг/см²*, пропускается через глиномялку, сконструированную так, что 1 *т* продукции поглощает не менее 6 *квт-ч* энергии, причем число частиц мельче 1 μ возрастает. А. М.

44046 П. **Способ непрерывного производства стекла** (Framgangsmåte ved kontinuerlig framstilling av glass) [Soc. Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint Gobain]. Норв. пат. 81303, 2.11.53

Состав для варки стекла и стекольный бой варят раздельно и затем смешивают. Стекольный бой плавят или в отдельной малой печи, или в кармане ванной печи при более низкой т-ре, чем основную стекломассу (С), нагревая карман теплом газов, отходящих из ванны. Ванна печи разделена на 3 части: в 1-й, наибольшей, ведут варку стекла; в средней — смешение перетекающей через порог основной С со стекольным боем, стекающим из кармана по наклонному своду; а из 3-ей части ванны, куда перетекает готовая С, производят непрерывный забор готовой С. Средняя часть ванны может иметь дополнительный обогрев электродами, погруженными в С, что вызывает ускорение перемешивания С конвекционными потоками. Помимо лучшего использования тепла, способ раздельной варки представляет удобства для изготовле-

XUM

ния некоторых спец. стекол, напр. цветных. Окрашивая только стеклянный бой и смешивая его в средней части ванны с основной С, можно оставить без изменения основную С в 1-й части ванны. К. Г.

44047 П. Стекла избирательного поглощения и их составы. Барнс, Фрейзер (Glasses, compositions thereof, articles embodying said glasses, and method of making and using the same. Barnes Robert Bowling., Fraser Walter A.) [American Optical Co.]. Пат. США 2655452, 13.10.53

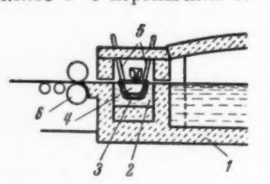
Патентуется стекло, имеющее определенную абсорбционную характеристику по ультрафиолету и определенный цвет, в основном изготавливаемое на Na—K—Ca силикатной основе с добавками 0,05—0,15% V_2O_5 и 0,4—1,4% Mn_2O_3. K_2O и Na_2O вместе составляют 14—20%, CaO 11% и $SiO_2 \geqslant 60\%$. Стекло толщиной до 6 *мм* пропускает $\geqslant 13\%$ УФ-лучей при 360 *мμ*, пропускание в видимой части спектра: 45—70% при 400 *мμ*, 56—76% при 500 *мμ*, 50—71% при 600 *мμ* и 67—80% при 700 *мμ* со средним пропусканием белого света ~60—75%. Н. П.

44048 П. Стекло, стойкое к действию паров щелочных металлов (Glass which is resistant to attack by alkali metal vapours) [Westinghouse Electric International Co.]. Англ. пат. 708698, 5.05.54. [Glass, 1954, **31**, № 8, 396 (англ.)]

Стекло состоит (в %): Al_2O_3 10—20, B_2O_3 30—65, CaO 10—25, SiO_2 и (или) BeO 0—15%, BaO 0—20, MgO 0,1—10. А. М.

44049 П. Способ производства листового стекла (Process and apparatus for the continuous production of flashed glass) [Glaceries de Saint. Roch]. Англ. пат. 690023, 8.04.53 [Verres et réfract., 1953, **7**, № 4, 236 (франц.)

Бесцветное стекло вытекает из печи *1* (см. рис.) в форкамеру *2*, в которой плавает наподобие лодочки желоб *3* с перемычкой *4*. В этот желоб, положение которого по отношению к поверхности стекла в ванне регулируется при помощи реек *5*, поступает цветное стекло из отдельной небольшой печи, расположенной перпендикулярно к оси печи *1*. Валки *6* вытягивают лист накладного стекла, нижняя часть которого бесцветна, а верхняя представляет собой слой цветного стекла толщиной 0,1 *мм*. С. И.



44050 П. Защита листового стекла от выветривания. Асада (Weather-resistant coating for plate glass. Asada Tsunesaburo) [Nippon Plate Glass Co.]. Япон. пат. 4235, 23.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 15, 9036 (англ.)]

Листовое стекло помещают в камеру при 80% относительной влажности. Парообразный $MeSiCl_3$, содержащий 0,2% MeCl, оседает на стекле; после высушивания образуется защитная пленка, предохраняющая его от выветривания. С. И.

44051 П. Просветление оптического стекла (Reflection reducing coatings) [British Thomson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 686199, 21.01.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 5, 1095 (нем.)]

Оптические свойства прожекторных линз улучшаются путем нанесения пленки SiO_2 толщиной в $^1/_4$ волны. Суспензия SiO_2 содержит небольшую добавку соединений Zn, Ti, Pb или Mn напр., $(C_2H_3O_2)_2Zn$, $MnCl_2$, которые растворяются в стекле при т-рах ниже его размягчения; при этом SiO_2 прочно соединяется с поверхностью стекла. С. И.

44052. П. Стеклянные питатели для ртути (Glass tubulatures for feeding mercury) [British Thomson Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 706662, 31.03.54. [Glass, 1954, **31**, № 8, 394—395 (англ.)]

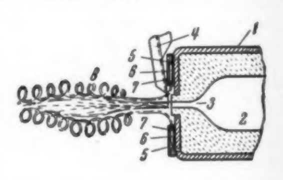
В произ-ве стеклянных трубок газ продувается через пустотелый сердечник, вокруг которого в ванне из расплавленного стекла образуется трубка. Этот газ состоит из такого в-ва или содержит такое в-во, которое химически изменяется и дает на внутренней стороне трубки покрытие, устойчивое против смачивания Hg. Г. В.

44053 П. Способ впайки железного конуса в стеклянное окошко электроннолучевой трубки. Гир, Хагенберг (Verfahren zum Verschmelzen eines Eisenkegels mit einem Glasfenster und nach diesem Verfahren hergestellte Elektronenstrahlröhre. Gier Johannes de, Hagenberg Theodorus) [N. V. Philips' Gloeilampenfabriken]. Пат. ФРГ 884074, 23.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 34, 7719 (нем.)]

На поверхность железного полого конуса, по крайней мере в зоне спайки его со стеклянным окошком, наносят слой Ni, который затем покрывают слоем Cr. Непосредственно после удаления газов из этих слоев в окислительной атмосфере производят спайку конуса со стеклом, затем следует отжиг для удаления напряжений. С. И.

44054 П. Способ и аппарат для получения стеклянного волокна (Framgangsmåte og apparat for framstilling av glassfibrer) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Норв. пат. 82950, 4.01.54

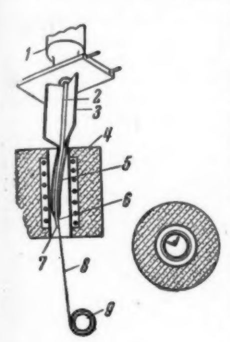
Струю газа, в которой вытягивают волокно, защищают от тепловых потерь, окружая ее средой из горючего газа или продуктов горения газа, причем по всей поверхности или с одной стороны, или вдоль линии движения стекла в газе, или со стороны, противоположной месту введения стекла. Аппарат для вытягивания стеклянного волокна отличается тем, что выходное отверстие горелки окружено инжекторами или горелками, подающими газ для защиты струи от атмосферного воздуха, расположенными по одну или обе стороны газовой струи, или же только вдоль линии движения стекла, или со стороны, противоположной месту его введения. Аппарат состоит из горелки *1* с камерой горения *2* и каналом *3* для выхода газов. Скорость течения газов из камеры *2* определяется отношением сечений канала *3* и камеры *2*, оптимальное отношение лежит в пределах 1 : 8 — 1 : 4. Направляющая *4* ведет стеклянную нить, из которой вытягивают волокна, к выходному отверстию канала *3*. Движение нитей происходит в желобках направляющей *4*. По обе стороны выходного отверстия канала *3* установлено по инжектору *5*, каждый из которых имеет удлиненную камеру *6* с щелью *7*, параллельной каналу *3*; через камеру подается газ, со скоростью меньшей скорости газа выходящего из канала *3*. Поток защитного газа образует оболочку *8*, окружающую газ горелки. Конец нити плавится в струе газа, а струйки *S* расплавленного стекла отводятся непрерывно давлением струи газа и остаются взвешенными в газовом потоке. Подача добавочного газа увеличивает длину вытягиваемых волокон за счет того, что в струе газа, защищенной от охлаждения, волокна длительно сохраняются в состоянии размягчения. К. Г.



44055 П. Способ и аппарат для получения стеклянного волокна. Тули, Расселл (Sätt och anord-

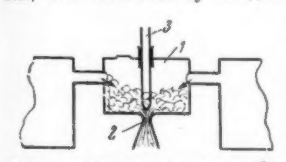
ning för att framställa fibrer av glas Tooley T. V., Russell R. G.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Швед. пат. 140608, 2.06.53

Способ получения стеклянного волокна отличается тем, что стекольную шихту непрерывно вводят в печь, где расплавляют в стекломассу и вытягивают в нить. Стекольную шихту выдавливают прессом *1* в виде стержня *2* на направляющий желоб *3*, имеющий форму угольника. У входа в трубчатую печь *4*, направляющий желоб суживается в изогнутую по оси пластинку *5*, расположенную в просвете трубы печи. Шихта расплавляется на пластинке *5* и стекает к заостренному концу *6* пластинки, где образовавшаяся стекломасса собирается в виде капли *7*, из которой вытягивают нить *8* и наматывают ее на катушку *9*. К. Г.



44056 П. Способ и аппарат для получения волокон из термопластического материала, напр. стекла. **Хеймс** (Sätt och anordning att av ett termoplastiskt material, exempelvis glas, framställa fibrer. Heymes P.) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain]. Швед. пат. 145778, 15.06.54

Способ получения стеклянного волокна состоит в том, что стекломассу вводят в поток газов, текущий с большой скоростью и имеющий высокую т-ру. В замкнутом сосуде *1* сжигают горючую смесь и выпускают газы под большим давлением в виде пламени из отверстия *2* сосуда *1*. Стекломасса подводится по трубе *3* к отверстию *2* выброса горящих газов. К. Г.



44057 П. Декоративные полупрозрачные стекловолокнистые материалы и способ их изготовления. **Клос** (Decorative translucent products and method of preparation thereof. Klohs Daniel W.) [Sun Chemical Corp.]. Пат. США 2671738, 9.03.54

Стеклянные маты, состоящие из перепутанных волокон, склеенных крахмалом, пропитываются составом, содержащим: красителя не более 4,5% по весу; ~75 вес. ч. лака, состоящего из модифицированной канифолью феноло-формальдегидной смолы и высыхающего масла; 25—37,5 вес. ч. жидкого углеводорода с точкой кипения 100—250°. Пропитанные таким образом маты, после удаления избытка пропитывающего состава, прогреваются при повышенной т-ре для сушки и отверждения смолы. С. И.

44058 П. Улучшение свойств волокон из неорганических веществ. **Гензель** (Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften textiler Gebilde aus anorganischen Stapelfasern. Gensel Herbert) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 909806, 26.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 44, 10139 (нем.)]

Волокнистая масса из стеклянных или асбестовых волокон обрабатывается водн. дисперсией эфиров полиакриловой, полиметакриловой, поливиниловой к-т или их смесей в присутствии р-рителей. А. П.

44059 П. Способ обработки стеклянной ткани. **Болз** (Method of treating glass cloth. Balz Emil H. [Glass Fibers Inc.]. Пат. США 2674548, 6.04.54

Удаление масляно-крахмального замасливателя со стеклянной ткани производится путем пропитки ее водн. р-ром щелочи (pH ~11—13); затем ткань очищается от р-ра вместе с замасливателем и нагревается в окислительной атмосфере при т-ре, достаточной для окончательного выжигания замасливателя. С. И.

44060 П. Производство волокон, подобных стеклянным волокнам. **Пешес, Пио** (Manufacture of fibres, such as glass fibres. Peyches Ivan, Piot Paul) [Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny and Cirey]. Канад. пат. 498482, 15.12.53

Волокна из термопластич. материала (напр., стекла) изготавливаются выдавливанием пластичной массы из отверстий, расположенных на поверхности центрифуги, вращающейся со скоростью достаточной для образования волокон и отбрасывания их на перфорированную поверхность, вращающуюся вокруг оси, параллельной оси центрифуги в противоположную сторону. Волокна снимаются с принимающей их поверхности в виде войлока. Ю. В.

44061 П. Усовершенствование стекловаренных ванных печей (Perfectionnement aux fours de verrerie) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint.-Gobain, Chauny et Girey]. Франц. пат. 1045199, 24.11.53 [Verres ef réfract., 1954, 8, № 2, 98 (франц.)]

Патентуемый способ уменьшения длины зоны плавления в ванных печах для варки стекла при достижении полного плавления шихты состоит в том, что шихта удерживается в зоне плавления с помощью спец. перегородки по всей ширине ванны и надлежащим образом закрепленной на подставках в пазах, с краев ванны и т. д., что позволяет стеклу циркулировать снизу и сверху такой перегородки. Можно пользоваться плавающей перегородкой, погруженной в расплав на нужную глубину. Г. М.

44062 П. Глазурь с повышенной кислотоустойчивостью. **Бюссем** (Glasur mit hoher Säurebeständigkeit. Büssem Willhelm R.) [Siemens-Schuckertwerke Akt. Ges.]. Пат. ФРГ 897077, 16.11.53 [Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1954, **31**, № 1, Р3 (нем.)]

Эта глазурь служит для соединения металла с керамикой, относится к системе $PbO — B_2O_3 — SiO_2$ и характеризуется составом, лежащим внутри треугольника PbO 75, SiO_2 25; PbO 30, SiO_2 70, PbO 30, SiO_2 45, B_2O_3 25%. С. Т.

44063 П. Способ производства глазурованных пористых керамических плиток. **Хейн** (Method of manufacturing glazed porous ceramic tile. Heine Henry W.). Пат. США 2681865, 22.06.54

Способ состоит в пропитывании хрупкой пористой плитки р-ром остекловывающегося при нагревании материала и затем в обжиге плитки в горячей зоне. С. Т.

44064 П. Изделие с глухой эмалью и способ его изготовления (Article en porcelaine émaillée et son procédé de fabrication) [Ferro Carp.]Франц. пат. 1054289, 9.02.54 [Chimie et Industrie, 1954, **71**, № 967 (франц.)]

Изделие с шероховатой поверхностью погружается в р-р соли Ni с восстановителем в виде гипофосфорной к-ты и ее солей, катионами которых являются металлы, стоящие в электрохим. ряде напряжения выше Zn. Соли Ni таким образом восстанавливаются и металлич. Ni отлагается на изделии без обмена с ионами р-ра. После отложения осадка до 0,043—0,27 *мг/см²* изделие сушат и моют. Затем на шероховатую, покрытую Ni поверхность наносят эмаль. С. Т.

44065 П. Способ изготовления керамического материала. **Карстенс** (Verfahren zur Herstellung von keramischem Material. Carstens Claus) [Christian Carstens, Пат. ФРГ 891676, 1.10.53

[Glas-Email-Keramo-Technik, 1953, 4, № 11, 424 (нем.)]

Способ получения глазуреподобного спеченного покровного слоя, изготовляемого из белой или окрашенной суспензии глины, отличается тем, что покрытие содержит >66% (преимущественно >80%) Al_2O_3 и <50% плавня по отношению к содержанию SiO_2 (преимущественно <40%) при толщине слоя между 0,03 и 1 *мм* (преимущественно 0,07—0,15 *мм*) и может иметь красную, коричневую, черную окраску. О. М.-П.

44066 П. Изолирующие материалы для покрытия электронагревателей (Sheathed electric heater insulating material) [British Thomson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 695697, 12.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5145 (нем.)]

20—40% зернистого MgO с такой величиной частиц, что ~22% задерживаются на сите DIN № 24, смешиваются с 30—70% цирконового силиката и в данном случае с 40% SiO_2, имеющим величину зерен <0,18 *мм* и в большей части <0,15 *мм*. Смесь хорошо проводит тепло и применяется для покрытия или погружения в нее электронагревателей. Г. М.

44067 П. Водо- и огнестойкое облицовочное покрытие. Сакаэ, Отиаи (Water- and fire-resistant coating material. Sakae Takazo, Ochiai Takeichi.). Япон. пат. 6490, 16.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11813 (англ.)]

Облицовочное покрытие состоит из MgO 1000 *г*, 28—30° Bé, $Mg(ClO_3)_2$ 1,3 *л*, MgF_2 50 *г* и серицита 200 *г*. Б. Т.

44068 П. Способ получения пластических подглазурных окрасок на керамических изделиях. Вурм, Липперт (Verfahren zur Herstellung plastisch wirkender Unterglasurdekors auf keramischen Gegenständen. Wurm Georg, Lippert Willi) [Rosenthal-Porzellan Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 910156, 29.04.54 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, **5**, № 6, 232 (нем.)]

Способ характеризуется применением красящего пигмента, в состав которого входят: бисквитный черепок, гидрат глинозема, мел, окись церия и желтая краска. С. Т.

44069 П. Вставка металлических элементов в керамические массы. Мат (Embedding metal elements in ceramic masses. Math F.). Австрал. пат. 155978, 29.04.54

Метод вставки металлич. элемента в керамич. массу характеризуется тем, что на металлич. элемент перед формовкой, сушкой и обжигом керамич. материала наносится покрытие в-вом, которое способно претерпевать усадку при сушке и разрушаться во время обжига. Толщина покрытия такова, что сжатие в процессе сушки и обжига соответствует толщине покрытия. С. Т.

44070 П. Электроизолятор. Йонкер, Схилперорд (Electrical insulator. Jonker Gerard Heinrich, Schilperoord Pieter Benedictus Arie) [Hartford National Bank and Trust Co.]. Пат. США 2643192. 23.06.53

Керамический диэлектрик представлен по существу тройной композицией, определяемой соотношением окислов в фазовой диаграмме тройной системы: X — Y — Z, в которой отмечены пограничные точки отвечающие составам (в мол. %): 18X—82Z, 16X — 19Y — 65 Z, 67 Y — 33 Z, 18X — 27 Y — 55Z, 27X— 12Y — 61 Z и 27X — 73Z, где X соответствует BaO и одному из окислов группы CaO, SrO, PbO и La_2O_3 в кол-ве, не превышающем одной четверти BaO; Y — ZnO и ⩽5CdO, ⩽35 BeO и ⩽50 MgO; Z — TiO_2 и одному из окислов группы ZrO_2, SnO_2 и SiO_2 в кол-ве, не превышающем одной четверти TiO_2. Г. М.

44071 П. Керамический диэлектрик (Keramsik, di-elektrisk materiale) [Steatite and Porcelain Products Ltd]. Дат. пат. 76648, 9.11.53

Керамический диэлектрик, основная масса которого состоит из TiO_2 или из титаната Mg, Ca, Sr, Ba или из смеси TiO_2 с титанатами, отличается тем, что он содержит окись Co (I) в кол-ве, эквивалентном 15% Co_3O_4 (II), Оптимальное кол-во I соответствует 3% II. Диэлектрик может содержать до 15% ZrO_2, причем ZrO_2 вводят в стехиометрич. отношении к I, достаточном для образования цирконата Co. Избыток ZrO_2 связывает MgO в цирконат Mg. II является флюсом, снижающим т-ру обжига на 50—200°. Смесь состава (в %): TiO_2 62,25, BaO 33,75, II 1,0 обжигается при 1200°, в отсутствие II — при 1350°. К. Г.

44072 П. Электроизолятор (Elektrisk isolator)[N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Норв. пат. 84390, 11.10.54

Керамический диэлектрик состава $BaO \cdot 4TiO_2$, $BaO \cdot 3TiO_2$ и $2ZnO \cdot TiO_2$ получается обжигом в нейтр. или окислительной атмосфере из смеси BaO, ZnO и TiO_2, или из смеси соединений, образующих эти окислы при обжиге: а) с частичной заменой ZnO окисью кадмия, причем последняя составляет ⩽5 мол. % массы диэлектрика, или BeO, составляющей ⩽35 мол. % массы, или MgO, замещ. ⩽1/2 всей ZrO; б) ⩽25% всей BaO замещена CaO, SrO, PbO или La_2O_3; в) ⩽25% всей TiO_2 замещена ZrO_2, SnO_2 или SiO_2. Полученный из смесей диэлектрик состоит из смешанных кристаллов, состав которых можно рассматривать как тетратитанат или трититанат Ba, в котором часть Ti замещена Zn, или же как смесь ортотитаната Zn с этими смешанными кристаллами. Диэлектрик имеет tgδ (tg угла диэлектрич. потерь) $<5 \cdot 10^{-4}$, диэлектрич. проницаемость ε 30—40 и температурный коэфф., величина которого лежит между $+50 \times 10^{-6}$ и -50×10^{-6}/град$^{-1}$. Замещение вышеуказанными окислами, при условии получения изоморфных соединений, мало изменяет диэлектрич. свойства; так, напр., диэлектрик, полученный обжигом смеси 15BaO — 4SrO — 10ZnO — 3MgO — $3BeO \cdot 64TiO_2$, имеет ε = 32 и tgδ = $7 \cdot 10^{-4}$. К. Г.

44073 П. Способ производства электроизоляционных изделий из титаната магния. Рат (Verfahren zur Herstellung elektrischer Isolierkörper aus Magnesiumtitanat. Rath Werner) [Porzellanfabrik Kahla]. Пат. ФРГ 900912, 4.01.54 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, **5**, № 2, 64 (нем.)]

Смесь реакционноспособных окиси Mg и окиси Ti прокаливается при т-ре ниже 1100° до тех пор, пока не образуется порошкообразный титанат магния. Из последнего принятыми в керамич. технологии способами формуются изделия. Обжиг изделий производится при т-ре, соответствующей конусам Зегера 8—12. И. С.

44074 П. Сложный металлокерамический материал и метод его изготовления. Грубел, Буш (Composite metal-ceramic body and method of making the same. Grubel Ralph O., Busch Lee S.). Пат. США 2671955, 16.03.54

Материал состоит из непрерывной основы губчатого огнеупорного металла, обеспечивающего тепло- и электропроводность, и наполнителей — керамич. материала, состоящего из окислов металлов, обладающих более низкой точкой плавления, чем губчатый металл, и гибкого металла, обладающего точкой плавления меньшей, чем керамика, не растворяющихся в губчатом металле. С. Т.

44075 П. Магнитные сердечники и метод их изготовления. Бердж (Magnetic core and method for manufacturing same. Berge Godshalk

[Aladdin Industries, Inc.]. Пат. США 2659698, 17.11.53

Описывается метод изготовления магнитных сердечников путем прокаливания при 1090—1370° взятых в определенных соотношениях окислов Ni, Co и Zn с Fe_2O_3, смешения продуктов р-ции в тонкодисперсном виде с окисью V и цирконатом Mg с добавкой 8% связующего в-ва. Образцы из полученной массы после термообработки при 1035—1200° с последующим медленным охлаждением до комнатной т-ры содержат (в ч.): окиси Co 8—12, окиси Ni 6—12, окиси Zn 5—15, окиси V 1—10, цирконата Mg 4—12 и окиси Fe 40—65. Л. Ч.

44076 П. Электропечь для обжига керамических изделий. Хинтенбергер (Electric oven for the burning of ceramic articles. Hintenberger Karl). Пат. США 2678958, 18.05.54

Цилиндрич. электропечь для обжига керамич. изделий с камерой нагрева и устройствами для создания вакуума в указанной камере. Печь с одного конца герметически закрывается. Футеровка выполнена из свободно уложенных огнеупорных брусьев. Камера печи имеет боковые стенки со множеством продольных канавок, большое число керамич. пластин, в которых установлены электронагревательные элементы, свободно перемещающиеся в канавках, и керамич. тело в виде вкладыша, помещаемое между печной камерой и герметич. дверцей. Нагревательные элементы сопротивления каждой из пластин независимо соединяются с проводниками, установленными между брусьями. Е. Г.

44077 П. Способ изготовления плиток с переходными оттенками. Берченал (Method of making blended tile. Burchenal Charles H.) [Cambridge Tile Manufacturing Co.]. Пат. США 2654912, 13.10.53

Способ изготовления плиток, заключающийся в выпуске множества струй сухих керамич. порошков, окрашенных в различные цвета, в механич. трясун и в смешивании их, но без достижения однородной окраски. Затем смесь направляется в формы, прессуется и отформованные изделия обжигаются. При обжиге происходит соединение отдельных частиц смеси с получением изделий, отличающихся друг от друга по окраске и цветовым оттенкам. Б. Л.

44078 П. Усовершенствования в использовании отходов слюды для производства изоляционных кирпичей, крышек тиглей, плиток и т. п. (Improvements in or relating to the utilization of waste mica for the manufacture of insulating brikcs, slabs, tiles or the like) [Council of Scientific and Industrial Research]. Инд. пат. 48667, 3.02.54

Слюда и слюдяные материалы, связанные глиной стеклом, смолой и другими связующими, формуются, сушатся и обжигаются при 800—1200°. Е. К.

44079 П. Приспособление для перемещения пластичных масс при высоком давлении. Ланге (Hochdruckförderrorrichtung für schwer plastische Massen. Lange Karl). Пат. ФРГ 893902, 19.10.53 (Ziegelindustrie, 1954, 7, № 1, 20 (нем.)]

Описано приспособление для перемещения пластичных масс с применением высоких давлений прессования (>500 *ат*). Подача массы осуществляется через камеру низкого и высокого давления посредством двух движущихся в противоположном направлении взаимодействующих шнеков. Б. К.

44080 П. Процесс обработки огнеупоров для изготовления форм и стержней. Уэстон (Process of conditioning refractory for making molds and cores, and conditioned refractory. Weston Bonheur M.). Канад. пат. 501802, 27.04.54

Для изготовления литейных форм и стержней (шишек) применяются огнеупорные порошки типа SiO_2 и SiC. Эти порошки обрабатываются р-ром пластифицируемой нетермореактивной смолы в углеводородах до тех пор, пока поверхность зерен не оказывается полностью смоченной этим р-ром. После испарения р-рителя кремнеземистые частицы оказываются покрытыми пленками смолы. Процесс обработки продолжается до тех пор, пока на каждом зерне не образуется подобная пленка; эти пленки в основном не слипаются между собой при нормальных т-рах и давлении. К р-ру смолы прибавляют также окислы металлов, и тогда, после вышеописанного процесса обработки, находящиеся на зернах огнеупорного материала пленки смолы приобретают способность к взаимосцеплению без нарушения прочной связи с поверхностью зерен. Пленки состоят в основном из пластифицируемой нетермореактивной смолы и содержат небольшое кол-во термореактивной смолы; эти пленки выгорают в интервале т-р ~315—427°. Данный метод требует применения в качестве р-рителя смолы углеводородов, способных возгоняться или испаряться при т-ре <149°, с т-рой воспламенения >38°, которые к тому же не реагируют со смолой и не изменяют ее нетермореактивных свойств. А. П.

44081 П. Гранулы из глинозема для теплообменников. Робинсон (Alumina pebble. Robinson Sam P.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2630617, 10.03.53

Метод получения гранул (в виде шаров) для теплообменников состоит в формовании смеси тонкоизмельченного глинозема, 0,05—2 вес. % (от кол-ва глинозема) фторида щел.-зем. металла и летучего пластификатора. Обжиг изделий производится при 1538—1838°, ~2 часа до пористости 5—20%. А. Ч.

44082 П. Способ получения огнеупорных кирпичей. Баргеци (Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Steinen. Bargezi Eduard) [Österreichisch-Amerikanische Magnesit A.-G.]. Пат. ФРГ 897069, 16.11.53 [Ziegelindustrie, 1954, 7, № 1, 21 (нем.)]

Синтетич. магнезит содержит перед спеканием, кроме Fe_2O_3, добавки, обеспечивающие присутствие CaO и SiO_2 в соотношении 0,8 : 1; в массу добавляется также Al_2O_3 или Cr_2O_3, в кол-ве 3—6,5%. Перед формованием в массе присутствуют ~4% Fe_2O_3 и 7% SiO_2 вместе с CaO. А. П.

44083 П. Способ изготовления огнеупорных изделий. Жакен, Дюбре (Verfahren zum Herstellen von feuerfesten Erzeugnissen. Jaquin Pierre, Dubray Jacques) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain]. Пат. ФРГ 878622, 5.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 21, 4698 (нем.)]

Изделия изготовляют из смеси крупнозернистого с тонкозернистым плавленным огнеупорным материалом. Тонкозернистый материал после плавления подвергается быстрому охлаждению, в результате чего образуется стекловидная фаза с термич. и хим. стойкостью более высокой, чем у крупнозернистой фракции. Тонкозернистую фракцию можно применять и из другого огнеупорного материала. Получается материал с повышенной огнеупорностью. С. Т.

44084 П. Муллитовые огнеупоры, Дюплен, Нортон (Mullite refractories. Duplin Victor J., Jr, Norton Charles L., Jr) [The Babcock and Wilcox Co.]. Канад. пат. 508514, 28.12.54

Шихту для огнеупоров готовят из порошков плавленого или спеченного муллита, содержащих хорошо развитые, взаимно переплетающиеся кристаллы муллита, в которых содержание Al_2O_3 слегка превышает

кол-во, соответствующее теоретич. составу муллита, и в состав которого входит >1 вес. % примесей окислов Fe и Ti. Порошки смешиваются со связкой, состоящей из тонкоизмельченной чистой Al_2O_3 (>50% проходит через сито 325 меш) и распыленного каолина, при этом кол-во Al_2O_3 в связке слегка превышает теоретич. состав муллита. Отформованные изделия сушат и обжигают при 1570—1790° с выдержкой в течение 1—30 час., достаточной для образования кристаллов муллита в связке. Вместо каолина в состав связки может входить глина. В другом варианте процесса избыточная Al_2O_3, содержащаяся в порошках муллита, представляет собой корунд, при этом кол-во входящей в связку тонкоизмельченной Al_2O_3 превышает 95%; обжиг ведется в туннельной печи при максим. т-ре 1650—1760° с выдержкой в течение 1 часа. В. З.

44085 П. Основной огнеупор с низким сопротивлением изгибу. Хьюр (Brick having low modulus rupture. Huer Russell P.) [General Refractories Co.]. Канад. пат. 507371, 16.11.54

Основной огнеупор состоит главным образом из мертво обожженного магнезита и содержит ⩾35% хромовой руды. По зерновому составу шихта представляет собой смесь, состоящую из 55—70% крупных фракций (5—35 меш) и относительно тонких фракций (<50 меш) и не содержащую зерен промежуточного размера. При этом 20—40% шихты составляют относительно крупные фракции магнезита. После обжига при 1500° в течение 24 час. временное сопротивление изгибу, измеренное на кирпиче размером 230×115×63 *мм* при расстоянии между опорами 178 *мм*, не превышает 35 *кг/см*². Для безобжигового варианта применяются те же компоненты, но с другим зерновым составом: ~65% крупных фракций (6—28 меш) и тонкие фракции (<50 меш), при этом в шихте содержатся относительно крупные фракции магнезита в кол-ве ~35%, крупные фракции хромовой руды ~30%, тонкие фракции магнезита ~20%, тонкие фракции хромовой руды ~10% и боксита ~4%. В. З.

44086 П. Высокопрочные огнеупоры на основе CaO— — MgO — SiO_2. Лейт (Method of consolidating refractory materials. Lathe Frank E.) [Canadian Refractories Ltd]. Канад пат. 506763, 26.10.54

Шихта огнеупоров составляется из смеси высокоогнеупорных порошков (I) и низкоплавкого материала (II). I содержат по весу >80% CaO, MgO и SiO_2, при этом отношение веса CaO : SiO_2> 2; II содержит по весу >75% SiO_2, CaO и MgO, взятых в соотношении в пределах 5-угольника тройной диаграммы CaO — — MgO — SiO_2. Во 2-м варианте II содержит SiO_2, CaO и MgO, взятые в соотношении в пределах 4-угольника диаграммы, границы которого определяются следующими точками (в %): 1) CaO 35, MgO 0, SiO_2 65; 2) CaO 8, MgO 27, SiO_2 65; 3) CaO 30, MgO 27, SiO_2 43; 4) CaO 56, MgO 0, SiO_2 44. В 3-м варианте I состоят из доломита, а II содержит CaO и MgO в эквимолекулярном соотношении и SiO_2 42—74%. В 4-м варианте I состоят из основных окислов, преимущественно из MgO и <10% CaO, при этом кол-во CaO не превосходит более чем на 6% того кол-ва, которое необходимо для образования $2CaO \cdot SiO_2$ при взаимодействии со всем кол-вом SiO_2, присутствующим в составе I. II содержит >75% SiO_2, CaO и MgO, взятых в соотношении в пределах 5-угольника *A*. Во всех 4 вариантах содержание составов I и II в шихте выбирается таким образом, чтобы отношение суммарных кол-в CaO : SiO_2 в шихте было ⩾ 1,87. Изделия из шихты обжигаются при т-ре, превышающей начало плавления II, но не ниже 1321°, с целью образования жидкой фазы и выдерживаются при этой т-ре до тех пор, пока не произойдет хим. р-ции между жидкой фазой и I с образованием механически прочного изделия. В. З.

44087 П. Огнеупоры на основе MgO-Al_2O_3-SiO_2. Лейт (Magnesia-alumina-silica refractories. Lathe Frank E.) [Canadian Refractories Ltd]. Канад. пат. 506764, 26.10.54

Шихта для огнеупоров составляется из смеси высокоогнеупорных порошков (I) и низкоплавкого материала (II). I содержат по весу >80% MgO, SiO_2 и Al_2O_3, при этом отношение веса MgO : SiO_2 + Al_2O_3 в 1,5 раза больше суммы всего кол-ва SiO_2 и половины кол-ва Al_2O_3; II содержит по весу >75% SiO_2, MgO и Al_2O_3, взятых в пределах 35—82% SiO_2, 0—40% MgO и 0—50% Al_2O_3. Во 2-м варианте II содержит SiO_2, MgO и Al_2O_3, взятых в соотношении в пределах 6-угольника, границы которого определяются следующими точками (в вес. %): 1) MgO 19, Al_2O_3 7, SiO_2 74; 2) MgO 7, Al_2O_3 19, SiO_2 74; 3) MgO 7, Al_2O_3 37, SiO_2 56; 4) MgO 17, Al_2O_3 37, SiO_2 46; 5) MgO 32, Al_2O_3 22, SiO_2 46; 6) MgO 32, Al_2O_3 7, SiO_2 61. В 3-м варианте II состоит из эвтектич. смеси, плавящейся при т-ре ~1347° и содержащей (в %): MgO 20,3, Al_2O_3 18,3, SiO_2 61,4. В 4-м варианте I состоят из основных окислов и содержат > 80 вес. % MgO, SiO_2 и Al_2O_3 и <5% CaO, при этом MgO взята в такой пропорции, чтобы оставалось >10% свободной MgO сверх того кол-ва, которое необходимо для образования $2MgO \cdot SiO_2$ при взаимодействии со всем кол-вом SiO_2, присутствующим в составе I; состав II такой же, как в 1-м варианте. Во всех перечисленных вариантах содержание составов I и II в шихте выбирается таким образом, чтобы отношение суммарных кол-в MgO : SiO_2 + Al_2O_3 в шихте было в 1,34 раза больше суммы всего кол-ва SiO_2 и 0,4 Al_2O_3 в шихте. Изделия из шихты обжигаются при т-ре, превышающей начало плавления II, с целью образования жидкой фазы, которая обволакивает I и, реагируя с ними, связывает его с образованием высокоогнеупорного, прочного изделия. В. З.

44088 П. Ремонт или производство огнеупорных изделий. Гербер (Repairing or producing refractory articles. Gerber J. S.). Австрал. пат. 154030, 26.11.53

Способ произ-ва или исправления огнеупорных изделий состоит в придании легкоплавк. огнеупорному материалу необходим. формы и сжигании на его поверхности топлива в атмосфере, содержащей ⩾30 об. % O_2. Б. Л.

44089 П. Метод получения высокоогнеупорного материала. Кюн, Беллоза (Verfahren zur Herstellung eines hochfeuerfesten keramischen Körpers. Kühn Eberhard. Bellosa Hermann.), [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 929177 4.07.55

Для получения керамич. изделий (напр., тиглей), устойчивых к воздействию основных шлаков, рекомендуется применять в качестве сырья углекислый Ca с добавкой в качестве стабилизатора окиси Zr. Масса изготовляется из тонкомолотого $CaCO_3$, тщательно смешанного с небольшим кол-вом окиси Zr (⩽10%, оптимальное содержание 5%), и добавкой органич. связки. Из этой массы прессованием и литьем формуются изделия, обжигаемые при т-ре ⩾1600°. В качестве сырья можно применять также кристалл. $CaCO_3$ (мрамор). А. П.

44090 П. Способ улучшения атмосфероустойчивости высокоогнеупорного доломитового кирпича и трамбовочных масс. Ферлор (Verfahren zur Verbesserung der Luftbeständigkeit von hochfeuerfesten Dolomitsteinen oder Stampfmassen. Verlohr Karl) [Dolomitwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 923299, 10.02.55 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, 6, № 4, 133 (нем.)]

Способ улучшения атмосфероустойчивости высокоогнеупорного доломитового кирпича и трамбовочных масс состоит в том, что тонкие фракции спекшегося

или плавленого доломита после помола частично или полностью отделяются, оставшаяся часть используется известным образом для изготовления кирпичей и трамбовочных масс. Г. М.

44091 П. Высокотемпературный изоляционный огнеупор. Абби (High temperature insulating refractories. Abbey A.) [Carborundum Co.]. Англ. пат. 697126, 16.09.53 [J. Soc. Glass Technol., 1954, **38**, № 181, 44А (англ.)]

Общеизвестный метод получения пенокорунда состоит в продувании потока расплавленной Al_2O_3 струей воздуха. Настоящее изобретение имеет своей целью обойти затруднения, которые возникают при попытке получить таким же методом пеноогнеупоры из муллита, шпинели, форстерита или некоторых других огнеупорных материалов, обладающих относительно низким теплосодержанием. С этой целью предлагается следующий метод. Из выгорающего в-ва изготавливаются шарики, которые покрываются слоем тонкодисперсного огнеупорного материала и обжигаются таким образом, чтобы это в-во выгорело и произошло спекание огнеупорной оболочки с образованием полых огнеупорных гранул. Легковесные ячеистые теплоизоляционные изделия могут изготавливаться тремя различными методами: 1) сырец формуется непосредственно из необожженных шариков, покрытых слоем огнеупорного материала, и затем обжигается; 2) сырец формуется из предварительно обожженных полых огнеупорных гранул с добавкой некоторого кол-ва стеклосвязки и затем обжигается; 3) безобжиговый огнеупор изготавливается из таких же гранул на связке из жидкого стекла или цемента. В. З.

44092 П. Абразивное изделие. (Abrasive article) [Titan Abrasives Co.]. Австрал. пат. 152430, 30.07.52

Абразивный инструмент состоит из абразивных зерен, соединенных между собой связкой, состоящей из термореактивной смолы, и наполнителя в кол-ве 65—95 вес. % от веса связки. Е. Д.

44093 П. Абразивы. Эразмус, Форгенг (Abrasives. Erasmus Hendrik de W., Forgeng William D.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 505690, 7.09.54

Абразивный материал, представляющий твердую основу (или твердый гибкий лист) с поверхностным покрытием из связующего материала, в котором вкраплено множество тонкодисперсных частичек нитрида кремния. Плотный твердый абразив состоит в основном из тонкодисперсных частиц нитрида кремния и твердого связующего материала, распределенного между частицами нитрида и заключающего их в себе. Связующий материал выбирается из группы, состоящей из силиката натрия, шеллака, каучука, резиноида, глины и полевого шпата. Метод изготовления абразива заключается в связывании частиц нитрида кремния указанным связующим материалом, распределенным между частицами. А. М.

44094 П. Способ изготовления абразивных изделий. Прайс, Гровс (Abrasive articles and method of making. Price James E., Groves Kenneth Deane). [American Viscose Corp.]. Пат. США 2711365, 21.06.55

Плотное волокнистое изделие, подобное войлоку, изготовляется из хлопковых волокон и неволокнистого наполнителя. Поверхность хлопковых волокон обрабатывают целлюлозными эфирами органич. к-т; смачиваемость частицам, образующим наполнитель, придают путем обработки термореактивной смолой. Массу, состоящую из волокон наполнителя, нагревают до т-ры, при которой целлюлозный эфир органич. к-т приобретает адгезионные свойства, и обрабатывают под давлением, в результате чего образуется полуфабрикат, в котором волокна связаны между собой с помощью эфира, а равномерное распределение частиц наполнителя фиксируется связанными между собой волокнами и смолой. Полуфабрикат охлаждают и затем снова нагревают до т-ры, при которой смола затвердевает и становится нерастворимой. В. З.

44095 П. Производство листового абразивного материала. Рональдсон (Manufacture of sheets of abrasive material. Ronaldson J. V.). Англ. пат. 701431, 23.12.53

Водонепроницаемый абразивный листовой материал получается конденсированием видоизмененной фенолформальдегидной смолы такой, как Albertol с маслом, таким, как касторовое масло, при пониженном давлении и при т-ре 240—300°. Конденсированный продукт растворяется в нужном р-рителе и полученный липкий р-р накладывается на лист целлюлозного материала. Абразивные частицы затем рассыпаются на листе, который просушивается в течение 2—3 час. при 60—90° с дальнейшим применением связующего, если потребуется. В. К.

44096 П. Абразивное изделие. Томас (Abrasive article. Thomas James A., Jr) [The Carborundum Co.]. Канад. пат. 493836, 23.06.53

Абразивное изделие на металлической связке содержит незначительную часть алмазных абразивных частиц и связку, состоящую из спекающегося продукта р-ции большей части порошка Cu и порошка Sn в кол-ве до 20% от веса всей связки, и целого, спекшегося неабразивного металлич. основания (для вышеуказанного абразива), содержащего в спеченной форме ~50—80% порошка Fe, 16—40% порошка красной Cu, 4—10% порошка Sn, иногда ~2 вес. ч. связки фосфористой Cu. В. К.

44097 П. Гидросиликат кальция (Hydrous calcium silicate) [Owens-Illinois Glass Co.]. Австрал. пат. 163619, 14.07.55

Гидросиликат кальция (один или в комбинации с другими кристаллич. гидросиликатами кальция) обладает определенными физ. свойствами, особенно как изоляционный материал, характеризуемый ф-лой $4CaO \cdot 5SiO_2 \cdot 5H_2O$ и сетчатой структурой, в которой объем пустот может быть больше или меньше объема твердого в-ва. Г. М.

44098 П. Вяжущий строительный материал и конструкции стен, изготовляемых из него. Клейн (Cementhaltig byggnadsmaterialblandning samt väggkonstruktion, framställd av sådan blandning. Klein A.) [Kalman Laboratories Inc.]. Швед. пат. 143874, 26.01.54

Вяжущий строительный материал для санитарных сооружений для дезинфекции содержит биоцид — Ag-соли. К. Г.

44099 П. Способ уменьшения пористости известковых и силикатных материалов. Гулдинг (Method for decreasing the porosity of calcareous and siliceous materials. Goulding Charles Edwin, Jr). Пат. США 2650173, 25.08.53

Для снижения пористости бетона, гипса, неглазурованного кирпича, черепицы, камня и подобных материалов, содержащих соединение многовалентного металла в форме, способной к ионному обмену, на него наносят р-р водорастворимой щел. соли жирной к-ты, имеющей в молекуле 11—22 С-атомов. В результате взаимодействия этой соли с соединением многовалентного металла в порах материала образуется гель, который до своего высыхания обрабатывается водн. р-ром соли многовалентного металла. Эта соль вызывает набухание и отвердение геля, сопровождающееся образованием нерастворимого продукта. Последняя обработка продолжается до тех пор, пока не прекратится образование заметных кол-в нерастворимого продукта р-ции. П. Г.

44100 П. Процесс изготовления искусственного мрамора с прожилками, придающими ему вид естественного камня. Монти-Шапюи, Монти-Сюдан (Procédé de fabrication de carreaux de marbre artificiel, veines, flammes et ayant l'aspect du marbre naturel. Monti-Chapuis Auguste, Monti-Sudan Tolmino) Швейц. пат. 298077, 1.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6595 (нем.)]

Вначале 70—90% белого цемента смешивают в сухом виде с 10—30% песка кремового цвета, затворяют смесь водой и перемешивают до получения теста пластичной консистенции. Затем 90—95% белого или серого цемента смешивают с 5—10% мраморной муки и перемешивают с водой. Затем 2-я смесь заливается в 1-ую без тщательного перемешивания, после чего полученной массой наполняют формы. В целях предотвращения образования раковин формы подвергают кратковременной вибрации. Полученный материал имеет прожилки, придающие ему вид естественного мрамора. Е. Ш.

44101 П. Легкие плиты и способ их производства. Смолак, Дайр (Lightweight panel and method of manufacture. Smolak George, Dyer Edwin F.) [Johns-Manville Corp.]. Пат. США 2644781, 7.07.53

Тонкие плотные листы, содержащие хризотиласбестовые волокна и пропитанные 40—60%-ным водн. р-ром ортофосфорной к-ты, и листы, которые содержат в своем составе минерал, образующий фосфат, связываются в твердую, многослойную плиту путем прессования при повышенной т-ре. Ж. К.

44102 П. Метод изготовления искусственных строительных камней. Гросман (Verfahren zur Herstellung von harten Gegenständen für das Baugewerbe. Grossmann Armand). Швейц. пат. 298806, 2.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6596 (нем.)]

Цемент, заполнители, $CaCl_2$, KOH, квасцы, CH_2O, HCl, CH_3COOH и NH_3 перемешиваются с водой до получения вязко-текучей массы, которая заливается в формы, где и затвердевает. Е. Ш.

44103 П. Гидравлическое вяжущее и способ его изготовления. Оливье, Корн, Куломбье (Procédé de préparation d'un liant hydraulique, et liants résultant de l'application de ce procédé. Olivier Roger, Corne Robert, Coulombier Roland) [Ets Polliet et Chausson]. Франц. пат. 1062148, 20.04.54 [Rev. matér. constr. et trav. publics, 1954, № 470, d42 (франц.)]

Вяжущее, состоящее из смеси цемента и синтетич. пластификатора с добавлением мелкого заполнителя и воды, дает р-ры, наносимые торкретированием на штукатурку. И. С.

44104 П. Способ изготовления легкого известкового бетона и продукт, получаемый в результате применения этого способа. Вольф (Procédé de fabrication be béton léger à la chaux et produit résultant de l'application de ce procédé. Wolf C.) Франц. пат. 1062862, 28.04.54 [Rev. mater. constr. et trav. publics, 1954, № 470, d42 (франц.)]

К шихте, употребляемой при изготовлении известкового бетона, содержащей кремнеземистое в-во, известь и алюминиевый порошок, добавляют 2—10% гипса. После гашения, формования и автоклавирования получают при заданном об. весе изделия более высокой прочности, чем в случае применения шихты без гипса. И. С.

См. также: Силикаты 42389, 42397, 42456, 42547, 42888, 42832. Стекло 42546, 42547, 42853, 45829. Керамика: строительная 45689; фарфор, электрокерамика 42481, 42493, 45820. Вяжущие материалы 42513, 45608, 45638

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

44105. Кислородные установки. Монна (酸素製造装置について. 門奈五兵), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1955, **34**, № 341, 547—553 (япон.; рез. англ.)

Описано несколько типов кислородных установок, изготовляемых в Японии, в том числе установки технологич. кислорода для металлургич. пром-сти. Рассмотрены некоторые приборы для автоматич. контроля и регулирования работы кислородных установок, применяемые в Канаде и США. Ю. П.

44106. Исследование процесса в колонне двукратной ректификации с вводом воздуха низкого давления в верхнюю колонну. Герш С. Я., Марфенина И. В., Сб. статей Моск. высш. техн. уч-ща, 1955, **53**, 47—62

Выполнен расчетный анализ процесса с вводом воздуха после расширения его в турбодетандере в верхнюю колонну. Чистота получаемого кислорода 95%. Расчеты выполнялись для давлений в верхней колонне 1,3 и 1,5 *ата*, изменений состава отбросного азота в пределах 94—99,5% N_2, разности т-р в конденсаторе 2,3 и 4°. Воздух рассматривается как бинарная смесь азота и кислорода. При расчетах применена диаграмма теплосодержание — состав ($i - x$) для этой смеси. Установлено сильное влияние состава кубовой жидкости на предельное кол-во воздуха низкого давления, вводимого в верхнюю колонну: при повышении содержания кислорода в этой жидкости кол-во воздуха низкого давления быстро растет. Практически в детандере может расширяться до 30% всего воздуха с вводом расширенной части в верхнюю колонну. Повышение давления в верхней колонне сказывается отрицательно. Ю. П.

44107. Прогресс в тонкой химической очистке промышленных газов. Барбей (Fortschritte in der Feinreinigung von industriellen Gasen. Barbey O.), Prakt. Chem., 1955, **6**, № 9, 236, 238 (нем.)

Наиболее новым и прогрессивным способом тонкой хим. очистки газов (H_2, N_2, Ar и др.) является каталитич. связывание примесей, в частности O_2, как с очищаемым газом (H_2), так и внесением в поток очищ. газа (N_2, Ar) добавок H_2. Эффективность этого способа тонкой очистки газов обусловлена успехами в разработке высокоактивных катализаторов из редких металлов, расходуемых в незначительных кол-вах благодаря особым методам нанесения их на носитель с развитой поверхностью; связывание примесей O_2 протекает успешно при комнатной т-ре и значительных объемных скоростях. Подчеркнута роль этого метода для разработки высокочувствительных газоанализаторов. Ю. С.

44108. Способ фильтрации раствора моноэтаноламина. Гринберг П., Холодильн. техника, 1954, № 1, 67

Отработанный р-р моноэтаноламина, применявшийся при получении CO_2 и имевший конц-ию 4—5%, регенерировался посредством многократной фильтрации сквозь активированный уголь, уложенный четырьмя слоями на решетках в фильтре, представляющем собой стальной цилиндр диам. 500 *мм* и высотой 2000 *мм*. Для восстановления активности уголь подвергался регенерации путем обработки паром давл. 4 *атм*, а затем высушиванию. В. Ж.

44109. Экспериментальное определение теплоемкости моноэтаноламина. Чернеева Л., Холодильн. техника, 1955, № 4, 44—46

Определены уд. объем V и теплоемкость C р-ров моноэтаноламина (I) при конц-ии 8, 15 и 25%. V измерялся при т-рах от 0 до 125°, C — от 5 до 155°. Найдено, что р-ры I имеют сложную зависимость C от т-ры;

при повышении т-ры от 5 до 35° *С* понижается, а далее повышается. *С* не подчиняется принципу аддитивности. А. Р.

44110. **Повышение производительности и автоматизация работы ацетиленовой наполнительной станции. Шашков А. Н., Стрижевский И. И., Ольковский В. Ф., Матвеев Н. Н.,** Хим. пром-сть, 1955, № 4, 30—35

Описана автоматизированная установка для производства C_2H_2 с мембранным двигателем и дистанционным гидравлич. управлением питателя генератора C_2H_2 и электродвигателя компрессора; эксплуатационная надежность и безопасность такой установки повысились. З. М.

44111 П. **Разделение воздуха методом его сжижения. Уэбстер** (Séparation de l'air par liquéfaction. Webster Thomas J.) [The British Oxygen Co., Ltd]. Франц. пат. 1078971, 24.11.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1200 (франц.)]

Предварительно осуществляется удаление CO_2 из воздуха (В) до остаточного содержания, не превышающего 0,01 %, и сжатие В до 40 *кГ/см²*. Затем сжатый В охлаждается с выделением в твердом состоянии CO_2, которая отделяется также от жидкого В, поступающего в ректификационную колонну. Ю. П.

44112 П. **Производство водорода взаимодействием газовых смесей, содержащих окись углерода, с водяным паром. Бейер** (Production of hydrogen by reacting carbon monoxide-containing gas mixtures with water vapour. Bayer Richard) [Metallgesellschaft A.-G.]. Англ. пат. 718796, 17.11.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2710 (англ.)]

Способ получения H_2 каталитич. конверсией газов, содержащих CO, состоит в насыщении их водяным паром при взаимодействии с циркулирующей горячей водой (160—170°). Воду нагревают горячим конвертированным газом, в который ее инжектируют. Дополнительное кол-во тепла получают сжиганием газа или нефти или использованием отходящего тепла. Г. Р.

44113 П. **Производство чистой двуокиси углерода. Льюис, Гиллиленд** (Production of pure carbon dioxide. Lewis Warren K., Gilliland Edwin R.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2665972, 12.01.54

Способ получения чистой CO_2 взаимодействием углеродсодержащих в-в (при 400—1000°) с дисперсной окисью Cu, вдуваемой в реакционную зону ответвленным потоком CO_2. Восстановленная Cu отводится в отдельную зону для окисления воздухом с последующим охлаждением, очисткой и поступлением в реакционную зону с потоком CO_2. Г. Р.

См. **также:** 42543, 42596

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

44114. **Стандартизация и выбор солей желчных кислот и пептона для культуральных сред, используемых при бактериологических исследованиях воды. Берман** (The standartisation and selection of bile salts and peptone for culture media used in the bacteriological examination of water. Burman N. P.), Water and Water Engng, 1953, **59**, № 710, 154—156 (англ.)

44115. **О бактериологическом исследовании питьевой воды. Цилька** (Mbi ekzaminimin bakteriologjik të ujit të pijshëm. Cilka Stefan), Shëndetësia popull., 1954, № 3, 22—25 (алб.)

44116. **Новая проба для определения токсичности производственных сточных вод. Андерсон** (Proposed toxicity test for industrial wastes. Anderson Alfred W.), Sewage and Industr. Wastes, 1953, **25**, № 12, 1450—1451. (англ.)

С целью стандартизации определения токсичности производственных сточных вод (ПСВ) при помощи рыбной пробы предлагается установить миним. летальную дозу только для пяти видов рыб: *Lepomis microlophus, Lepomis humilis, Lepomis macrochirus, Huro salmoides, Chaenobryttus coronaris.* Перед добавлением исследуемых СВ подопытная рыба акклиматизируется в аквариуме в течение 24 час. Наблюдение считается законченным, если за первые сутки после начала эксперимента ни одна рыба не погибла. Проба имеет своей задачей выяснить предельно допустимую конц-ию токсичных примесей исследуемых ПСВ в самом водоеме. Л. Д.-Д.

44117. **Условия, при которых возможна биохимическая очистка сточных вод. Сойер, Фрейм, Уолд** (Revised concepts on biological treatment. Sawyer Clair N., Frame John D., Wold John P.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 8, 929—938 (англ.)

Экспериментальная проверка условий, при которых возможна биохим. очистка промышленных сточных вод (СВ) с применением активного ила (АИ), показала следующее. Изменение т-ры дважды в сутки с 10 до 30° не снижает качества АИ и только изменяет скорость окислительных процессов. Биохим. очистка под действием АИ может протекать в широких пределах pH, тесно связанных, однако, с т-рой: при 30° процесс идет нормально при pH в пределах от 5 до 11; при 20° он останавливается при pH $>$ 10; при 10° pH не должен подниматься $>$9. Поэтому соблюдение оптимальной величины pH (7—8) особенно важно в зимнее время. Ни при каких условиях pH не должен падать $<$ 5 (такой случай возможен при биохим. очистке сульфитных СВ вследствие окисления SO_3^{2-} в SO_4^{2-}). Прекращение питания АИ СВ может длиться до 3 недель, но аэрация АИ при этом не должна прерываться. С возобновлением подачи СВ эффективность АИ восстанавливается до прежнего уровня в течение 2—5 суток. Н. В.

44118. **Контроль за эффективностью работы биохимических очистных сооружений, основанный на определении окислительного потенциала. Нусбергер** (Application of oxidation-reduction potentials to the control of sewage treatment processes. Nussberger Frederick E.), Sewage and Industr. Wastes, 1953, **25**, № 9, 1003—1014 (англ.)

Определение окислительного потенциала (ОП) позволяет установить степень окисления органич. примесей, адсорбированных биоценозом активного ила (АИ) аэротенка. Вследствие быстроты этого определения легко своевременно диагносцировать «заболевание» АИ. Определение ОП проводилось с применением каломельного и платинового электродов с интервалами в 6, 12 и 15 мин. Разработанный метод позволяет наблюдать также за эффективностью работы вторичных отстойников. Л. Д.-Д.

44119. **Метанол и ацетон как факторы промышленного загрязнения водоемов. Назаренко И. В.,** Гигиена и санитария, 1955, № 12, 42—43

Экспериментально установлено, что вода приобретает специфич. запах при конц-ии в ней CH_3OH 30—50 *мг/л*, конц-ии CH_3—CO—CH_3 40—70 *мг/л*. При биохим. окислении происходит поглощение растворенного O_2 на 1 *мг*: метанола 0,85—1,05 *мг*, ацетона 1,1—1,8 *мг*. В конц-ии $\leqslant$20 *мг/л* эти соединения почти не задерживают процесса нитрификации. Они не влияют на выживаемость рыб и дафний в конц-ии до 500 *мг/л* и протококковых водорослей — до 50 *мг/л*. Сброс

этих соединений в водоем должен лимитироваться возможностью нарушения его кислородного режима. Н. В.

44120. Гигиенический подход при даче заключения о выборе источников водоснабжения. Кнорр (Die Praxis der hygienischen Überwachung und Begutachtung der Trinkwasserversorgung. Knorr Maximilian), Zbl. Bakteriol. Parasitenkunde, Infektionskrankh. und Hyg., 1953, **160,** № 1/5, 1—6, 74—79

44121. Обработка воды реки Северн. Сабидо (Some aspects of treatment of Severn water. Sabido J. H.), J. Instn Water Engrs, 1954, **8,** № 6, 453—482 (англ.)

Исследовалась возможность повышения эффективности и экономичности процессов обесцвечивания, осветления и обеззараживания воды р. Северн, цветность которой колеблется в пределах 10—300°, мутность — в пределах 0,4—210 *мг/л.* Установлено, что обеззараживание воды путем перхлорирования достигается при остаточной конц-ии Cl_2 (после сооружений) в пределах 0,2—0,25 *мг/л.* Хлорирование следует вести при pH 7,4—7,7, так как при этих условиях Cl_2 не придает воде заметного запаха. Введение в воду при коагуляции $Al_2(SO_4)_3$, активированной кремнекислоты (АК) или алюмината Na (5 *мг/л*) повышает эффект осветления и обесцвечивания воды. Алюминат Na давал лучшие результаты в период высокой цветности воды, АК — в период высокой мутности воды. АК устойчива при конц-ии SiO_2 в р-ре $\leqslant$1,5%. АК получалась нейтр-цией р-ра Na_2SiO_3 р-ром $NaHCO_3$ или пропуском через него газообразного хлора. В. К.

44122. Некоторые закономерности процесса удаления органических примесей природных вод путем коагуляции. Мартынова О. И. В сб.: Вопросы проектирования и эксплуатации водоподготовит. установок на тепловых электростанциях. М.-Л., Госэнергоиздат, 1955, 55—63

Приводятся результаты исследований по коагуляции органич. примесей природных вод. Скорость гидролиза коагуляторов зависит от их конц-ии, т-ры, pH и конц-ии сульфат-ионов; при pH $>$ 6,5 и т-ре $\geqslant$20° процесс практически заканчивается за 5—8 мин. При pH $<$7,5 в результате гидролиза $Al_2(SO_4)_3$ наряду с гидроокисью образуется ряд труднорастворимых основных солей, форма которых является функцией pH. При заданном значении pH в условиях равновесия потребная доза $Al_2(SO_4)_3$ *a* может быть вычислена из ур-ния: $pH = 6{,}37 - \lg\{[c + (2-0{,}01p)a]/[b - (2-0{,}01\ p)a]\}$, где *c* — конц-ия свободной CO_2, *b* — конц-ия HCO_3^- в воде и *p* — % гидролиза коагулятора. Миним. время хлопьеобразования лежит в области pH 6—7; процесс при этом заканчивается за 8—10 мин.; отклонение от этой области хотя бы на 10% увеличивает это время до $\geqslant$20 мин. Состояние гуминового органич. комплекса является функцией pH и катионного состава воды и может регулироваться соответственно либо подкислением, либо подщелачиванием; приводится ф-ла для подсчета необходимых кол-в к-ты или щелочи. Подщелачивание NaOH или Na_2CO_3 приводит к переводу гуминового комплекса в растворимое состояние и затрудняет его удаление коагуляцией. О. М.

44123. Отделение грубодисперсных примесей воды. Макрле, Тесаржик, Макрле (Odstraňování suspendovaných látek z kapaliny průtokem pórovitým prostředím. Mackrle V., Tesařík J., Mackrle S.), Vodní hospodářství, 1955, **5,** № 7—7a, 246—250 (чеш.)

Анализ процессов, происходящих при фильтровании воды через пористый слой и при коагуляции грубодисперсных и колл. примесей, показывает, что образовавшиеся при коагуляции хлопья находятся под действием чисто механич., а не электрич. сил, и что эффект очистки зависит только от кол-ва хлопьев, ведущих себя подобно обычному пористому фильтру. З. Б.

44124. Использование железного лома для обработки воды. Бейкер (Rotterdam uses old iron in water treatment. Bijker J. J. B.), Municip. J., 1955, **63,** № 3247, 1285—1287 (англ.)

Дано описание станции водоочистки Роттердамского водопровода производительностью 3600 *м³/ч.* На станции для получения р-ра $FeCl_3$ используется железный лом, который обрабатывается конц. р-ром Cl_2. При этом получается р-р $FeCl_3$ с конц-ией Fe $\sim$ 1—2 *г/л*, имеющий pH $\sim$2. Дозирование р-ра $FeCl_3$ производится посредством водомера. А. С.

44125. «Жидкий» сульфат алюминия. Лури (Liquid alum. Lurie David), Amer. City, 1955, **70,** № 10, 108—109 (англ.)

Применение 49%-ного р-ра $Al_2(SO_4)_3$ для очистки воды более экономично, чем сухого; затраты на установку дополнительного оборудования могут быть покрыты в течение 2—3 лет. Г. Р.

44126. Обеззараживание питьевой воды хлором с медным купоросом. Макарова О. В., Тр. Харьковск. мед. ин-та, 1955, № 35, 168—170

Испытывался способ обеззараживания воды совместным действием Cl_2 и $CuSO_4$, при этом получен лучший эффект, чем при действии каждого из этих реагентов в отдельности. При совместном действии возможно довести конц-ию остаточного Cl_2 до миним. величины, исключающей неприятный вкус и запах, так как бактерицидное действие Cu^{2+} продолжается неопределенно долгое время. При вторичном загрязнении воды в сети наличие Cu^{2+} обеспечивает обеззараживание. Конц-ия Cu^{2+}, применяемая при совместном действии с Cl_2, не превышает норм, допустимых ГОСТом (3 *мг/л* Cu). Н. В.

44127. О применении экспериментально-биологического метода в практике обеззараживания воды хлором. Севбо П. С., Тр. Ленингр. сан.-гигиен. мед. ин-та, 1953, **11,** 32—35

44128. Проектирование и эксплуатация хлораторных установок в нормальных и аварийных условиях. Введение. Медбери. Практические основы проектирования. Санчис. Вопросы эксплуатации. Аллен. Аварийное снабжение хлором. Шера (Design and operation of chlorination stations under normal and emergency conditions. Introduction. Medbery H. C. Practical design factors. Sanchis Joseph M. Operating problems. Allen E. Jerry. Emergency chlorine supplies. Shera Brian L.), J. Amer. Water Works Assoc., 1954, **46,** № 9, 869, 870—883, 883—886, 886—893 (англ.)

44129. Сравнительное исследование обеззараживающих свойств препаратов серебра. Рейнфурт (Vergleichende Untersuchungen mit Silberpräparaten. Rheinfurth Helmut), Zbl. Bakteriol. Parasitenkunde, Infektionskrankh. und Hyg. I. Abt.-Orig., 1955, **164,** № 1-5, 237—239 (нем.)

Исследованы способы обеззараживания питьевой воды путем непосредственного введения в нее препаратов серебра (ПС) (р-р $AgNO_3$, препарат «Микропур», препарат «Мовидин») и фильтрования ее через насадку, покрытую ПС. Все исследованные способы обеззараживания воды по надежности и универсальности действия уступают общепринятому методу ее хлорирования. Ю. Б.

44130. Обезжелезнение воды. Лапе (La déferrisation des eaux. Lapaix M.-A.), Eau, 1955, **42,** № 5, 89—98 (франц.)

Дана характеристика железистых вод и описаны существующие методы их обезжелезнения. В качестве средства борьбы с железобактериями рекомендуется применение Cl_2. А. С.

44131. **Фторидирование водных источников организованного водоснабжения. Эффективность и безопасность процесса.** Хейрот (Effectiveness and safety of fluoridation of public water supplies. Heyroth Francis F.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 10, 2369—2370 (англ.)

44132. **Автоматизация фторидирования воды.** Ноултон (Fluoridation by automatic control. Knowlton Kenneth F.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 2, 58—62 (англ.)

На фильтровальной станции Беверли, Массачусетс (США) с 1953 г. эксплуатируется автоматизированная установка фторидирования воды. Установка состоит из двух ячеек для определения электропроводности и дозирующего крана с пневмоприводом. 1-я ячейка установлена на трубопроводе фильтрованной воды перед точкой ввода Na_2SiF_6, 2-я— на расстоянии 18 *м* от нее. Разность величин электропроводности воды до и после введения Na_2SiF_6 (в дозах 1 *мг/л* F) автоматически регистрируется и при отклонении ее от заданной величины передается импульс к дозирующему крану. Точность определения $\sim$10%. В. К.

44133. **Вода для питания паровых котлов.** Сёйкербёйк (Ketelvoedingwater en ketelwater. Suijkerbuijk F. J.), Zuivel, 1955, **61**, № 52, 1136—1137 (голл.)

44134. **Некоторые данные о растворимости фосфата натрия в котловой воде при температурах, близких к критической.** Стырикович М. А., Мартынова О. И., Резников М. И., Теплоэнергетика, 1955, № 11, 41—44

Приведено описание методики опытов и результаты определения растворимости Na_3PO_4 в котловой воде при околокритич. т-рах и давлениях в зависимости от изменения гидродинамич. факторов и величины теплового потока. Опыты выполнялись в условиях кипения водн. р-ра в большом объеме при величине теплового потока порядка 40 000 *ккал/м²час*. При этом растворимость Na_3PO_4 снижается с 650 *мг/кг* при 180 *ати* до 160 *мг/кг* при 216 *ати*. Из сопоставления полученных данных с данными других исследователей следует, что в условиях нарушения нормальной циркуляции растворимость Na_3PO_4 значительно понижается. Однако можно предположить, что интенсивность циркуляции приобретает значение только при наличии теплового потока. На реальных котлах сверхвысоких параметров (p = 186 *кг/см²*) тепловые потоки существенно больше, а кратности циркуляции существенно меньше, чем в проведенных опытах. Поэтому необходимо обеспечить достаточный запас допустимого содержания PO_4^{3-} в котловой воде соленого отсека ($\sim$50—75 *кг/мг*). Эти значения получены для режима нулевой гидратной щелочности. В процессе концентрирования водн. р-ра Na_3PO_4 отмечается значительное повышение щелочности, что указывает на выпадение из р-ра (при исследованных т-рах) кислых фосфатов Na. О. М.

44135. **Электрохимический способ удаления накипи.**— (Un procédé electro-chimique de détartrage des moteurs.—), Auto-volt, 1955, № 231, 30 (франц.)

Для предотвращения накипеобразования на стенках охлаждающей водяной рубашки цилиндров моторов, а также для предохранения ее от коррозии рекомендуется в трубки, соединяющие чугунную водяную рубашку цилиндров с латунным радиатором, помещать Zn-трубочки (протекторы), которые соприкасаются и с патрубком радиатора и с водяной рубашкой. Создающиеся гальванич. токи способствуют осаждению находящихся в воде колл. примесей и выделению на них накипеобразователей. Расход в 50 *г* Zn за 4 года обеспечивает полное отсутствие накипи и коррозии водяной рубашки. Я. М.

44136. **Очистка воды активным углем.** Хелбиг (Water purification with activated carbons. Helbig W. A.), Plating, 1955, **42**, № 8, 1044—1045 (англ.)

Применение воды, содержащей органич. примесь, для приготовления электролитич. ванн цехов гальванич. покрытий является одной из основных причин брака. Воду для указанных надобностей рекомендуется обрабатывать активным углем (АУ). Применение АУ рекомендуется также для предварительной обработки сточных вод (СВ) тех же цехов с целью удаления из них органич. загрязнений, так как наличие последних препятствует очистке СВ методом ионирования, вызывая дезактивацию ионитов. А. С.

44137. **Потребность в чистой воде для бытового и промышленного водоснабжения.** Смит (Clean water and what it means to the public and industry. Smith L. H.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 4, 32—33 (англ.)

Громадный рост бытового и промышленного водопотребления связан с увеличением сброса сточных вод и загрязнением водоемов. Автор указывает на необходимость принимать все меры для борьбы с загрязнением рек, очищать промышленные и бытовые сточные воды и ограничивать их сброс. Л. М.

44138. **Сточные воды фильтровальных установок и бассейнов для коагуляции.** Дин (Disposal of wastes from filter plants and coagulation basins. Dean John B.), J. Amer. Water Works Assoc., 1953, 45, № 11, 1226—1237 (англ.)

44139. **Новый тип станции очистки сточных вод.** Питман (Model waste-disposal plant. Pitman Frank), Food Engng, 1953, **25**, № 11, 67—68 (англ.)

Описана работа станции, осуществляющей термофильное брожение твердой фазы сточных вод (СВ). Станция принимает бытовые СВ и СВ пивоваренного з-да. Перед поступлением в метантэнк твердая фаза СВ выделяется флотацией. Брожение проводится при 50°. При бактериологич. исследовании микрофлоры были выделены 2 штамма грамотрицательных палочек, разлагающих жиры и продуцирующих метан. Применение термофильного брожения позволило в 3 раза увеличить пропускную способность метантэнка. Высокая т-ра брожения не оказала отрицательного влияния на удобрительные свойства сброженной твердой фазы. Л. Д.-Д.

44140. **Методы очистки и утилизации сточных вод в США.**— (Sewage disposal in USA.—), Municip. Engng, 1953, **130**, № 3322, 1216—1218 (англ.)

44141. **Опыт работы подпочвенных песчаных фильтров.** Сальвато (Experience with subsurface sand filters. Salvato J. A., Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 8, 909—916 (англ.)

Подпочвенные песчаные фильтры применяются в отдельных учреждениях или жилых домах в тех случаях, когда их сточные воды (СВ) не могут быть присоединены к центральной канализационной системе. Около 1500 таких фильтров установлено и работает $\sim$5 лет в округе Эри (Нью-Йорк). СВ по канализационной трубе поступают в септиктэнк, оттуда через распределительную коробку и распределители на фильтрующий слой, далее в резервуар для хлорирования, после чего сбрасываются в водоемы, сооруженные и размещенные с уклоном для передвижения воды самотеком. Песчаный фильтрующий слой сверху покрыт гравием и почвой. Диаметр зерен песка на обследованных фильтрах 0,23—0,36 *мм*, коэфф. однородности 2,6—6,1, скорость фильтрования 47 *л/сутки* на 1 *м²* площади

фильтра. Средние данные из ~50 анализов воды, взятой после фильтров, показывают снижение общего числа бактерий на 99,5%, БПК — на 97%, грубодисперсных примесей — на 88%, NH_3— на 94%; конц-ия нитратов повышается с 0,12 до 17 *мг/л*, растворенного O_2 — с 0 до 5,2 *мг/л*. После хлорирования (контакт 15 мин., конц-ия остаточного Cl_2 0,3—2 *мг/л*) вода содержит <120 бактерий в 1 *мл* и < 3 *B. Coli* в 100 *мл*. При правильном уходе и очистке фильтры работают бесперебойно. В течение 5 лет наблюдения из 1500 фильтров только 9 давали проскоки. Н. В.

44142. **Вопросы безопасности на небольших установках для очистки сточных вод. Феррелл** (The small treatment plant, too, can be made non-hazardous. Ferrell James K.), Wastes Engng, 1953, **24**, № 6, 299—300 (англ.)

44143. **Проектирование и строительство очистных сооружений для небольших населенных пунктов (от 500 до 10 000 жителей). Андерсон** (Design and construction of small sewage-treatment plants. Anderson Roderick V.), Municip. Utilities, 1953, **91**, № 11, 47—48, 60—74 (англ.)

44144. **Определение окислительного потенциала для контроля работы станции очистки сточных вод в Сен-Дье. Фуш** (A Saint-Dié: une station asservie au potentiel d'oxydo-réduction. Fouche Emmanuel), Eau, 1955, **42**, № 2, 33—37 (франц.)

Описание станции очистки сточных вод (СВ), главной особенностью которой является применение для контроля работы станции непрерывного измерения окислительного потенциала СВ. Контроль производится автоматически посредством самопишущего регистрационного аппарата. А. С.

44145. **Работа станции очистки сточных вод в Болстоне в условиях перегрузки. Болл** (Operation of inadequate facilities at Ballston Spa, N. Y. Ball William J.), Sewage and Industr. Wastes, 1953, **25**, № 11, 1345—1351 (англ.)

44146. **Протозоа как показатели эффективности очистки жидкой фазы сточных вод в аэротэнке. Бейнс, Хокс, Хьюитт, Дженкенс** (Protozoa as indicators in activated sludge treatment. Baines S., Hawkes H. A., Hewitt C. H., Jenkins S. H.), Sewage and Industr. Wastes, 1953, **25**, № 9, 1023—1033 (англ.)

44147. **Удаление синтетических детергентов. Пилпел** (Disposal of synthetic detergents. Pilpel N.), Research, 1955, **8**, № 2, 62—69 (англ.)

Возрастающее применение синтетич. детергентов (СД) затрудняет очистку сточных вод (СВ) и вредно отражается на жизни водоема. При биохим. очистке СД мешают регенерации активного ила и замедляют очистку. Найдено, что 5—100 *мг/л* анионоактивного или неионных СД не действуют на скорость окисления. Катионоактивные СД даже в конц-ии 0,01 *мг/л* тормозят развитие микроорганизмов. СД уменьшают поверхностное натяжение и повышают устойчивость пены, которая тормозит процесс биохим. очистки. Для уменьшения вспенивания предлагаются различные пеногасители, напр. октиловый спирт. Л. М.

44148. **Рост применения синтетических детергентов и влияние наличия их в бытовых сточных водах на их биохимическую очистку. Ле-Стра** (Développement de l'utilisation des produits détersifs modernes et répercussion sur le traitement des eaux d'égout. Le Strat A.), Techn. sanit. et municip., 1953, **48**, № 10, 171—177 (франц.)

44149. **Влияние детергентов на процессы биохимического окисления жидкой фазы сточных вод.**— (Detergents and their effect on biological oxidation. Experiments at Halifax Corporation sewage works.—), Surveyor, 1953, **112**, № 3224, 893—894 (англ.)

44150. **Обработка осадков бытовых сточных вод. Бладгуд** (Disposal of sewage sludge. Bloodgood Don E.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 1, 44—46 (англ.)

Осадок (О) первичных отстойников для лучшего обезвоживания на вакуум-фильтрах подвергают коагуляции $Ca(OH)_2$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ или $Al_2(SO_4)_3$. Образующийся кек сжигают. Сухой остаток О 2—6%. О может быть подсушен на иловых площадках; при этом получается кек с влажностью 55—70%; его досушивают до 10% влажности в горячих осушителях и используют в качестве удобрения. Избыточный активный ил (АИ) для лучшего обезвоживания направляют в первичный отстойник. АИ, обезвоженный на вакуум-фильтре с предварительной добавкой коагулятора (лучше всего $FeCl_3$), может быть использован в качестве удобрения. Удобрение из АИ содержит 0,14—2,1% P, 0,2—5,5% N и 0,02—0,26% K при влажности 70—6,4%. Л. М.

44151. **Применение щеточных валиков для аэрации сточных вод при их биохимической очистке. Кессенер** (Betriebsweisen der Lüftung mit Bürstenwalzen bei der Abwasserreinigung mit belebtem Schlamm. Kessener H.), Gesundh.-Ingr, 1954, **75**, № 1/2, 12—14 (нем.)

44152. **Борьба с запахами на очистной станции. Лесли** (Controlling sewage plant odors. Lesslie John N.), Public Works, 1955, **86**, № 6, 124—126, 128 (англ.)

На станции очистки сточных вод (СВ) г. Солсбери за последние годы наблюдалось появление сильных запахов. Запах был обусловлен спуском СВ текстильной ф-ки, содержащих сернистые красители. СВ ф-ки до присоединения их к городской канализации подвергают коагуляции (К) сульфатом Al, причем из СВ выделяется H_2S. Опыты показали, что при pH 7 кол-во образующегося H_2S сравнительно невелико и К проходит достаточно удовлетворительно. При снижении pH до 6,6 наблюдается появление сильного сероводородного запаха. При повышении же pH до 7,2 К ухудшается. Так как при существующем на станции оборудовании добиться постоянного значения pH СВ было невозможно, для борьбы с запахом была применена эмульсия *о*-дихлорбензола, добавляемая в СВ в небольших дозах постоянно, а при возникновении сильных запахов — в повышенных дозах. С. С.

44153. **Опыты по очистке газовой воды. Клиффорд, Рис** (Midland Branch. Further experimental work on gas liquor treatment. Clifford A. J., Rees J. T.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific, 1953, № 1, 37—41 (англ.)

Дан анализ работы биофильтров (Б) по доочистке обесфеноленной газовой воды на станции Суон-Виллидж. Настоящие опыты являются продолжением ранее проведенных на станции в Рей-Холле по очистке необесфеноленной газовой воды (J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1949, 4, 458). В процессе опытов установлена максим. нагрузка на Б, равная 590 *л/м³* сооружения в сутки. На Б подавалась бытовая сточная вода (СВ) с содержанием 0,43% газовой воды: поглощение кислорода за 4 часа смешанным стоком 7000 *мг/л*. На станции в Рей-Холле при очистке бытовой СВ в смеси с сырой газовой водой на Б с рециркуляцией (20 : 1) достигнута нагрузка, равная 35 *л/м³* сооружения в сутки газовой воды и 470 *л/м³* сооружения в сутки бытовой СВ. Конц-ия примесей в результате фильтрования снижается на 75—80%. Во избежание заиления загрузка Б заменена более крупной (диам. ~ 6 *см*) из гранитного щебня. При подаче газовой воды на Б наблюдалось вспенивание. Для его предотвращения газовая вода подавалась на Б вместе с рециркулирующей водой. С. К.

44154. **Обработка промышленных сточных вод в Онтарио, Канада.** Де-Лапорт (Waste treatment in Ontario province. De Laporte A. V.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 8, 309—312 (англ.)
Описание работы станции очистки сточных вод (СВ), основными примесями которых являются фенолы и нефтепродукты. СВ проходит через отстойник (для удаления нефти), затем через аэротенк и вторичный отстойник, после чего спускается в р. Св. Клары. При нормальных условиях работы станции конц-ия фенолов снижается на 95%, и полностью удаляются сульфиды. Присутствие в воде (по отдельности) растворенной или эмульгированной нефти в конц-ии 150—200 *мг/л*, фенола в конц-ии до 200 *мг/л* или сульфидов в конц-ии до 250 *мг/л* не является вредным для активного ила. В случае одновременного присутствия в СВ всех этих примесей в указанных конц-иях активность ила снижается, но при возвращении к нормальным условиям она восстанавливается. Найдено, что для окисления 1 *г* фенола потребно 20 *г* O_2; это значительно превосходит теоретически потребное его кол-во. Нефть частично окисляется активным илом, но при этом наблюдается заметный вынос последнего. С. С.

44155. **Влияние бактерий на образование кислых рудничных вод.** Ашмид (The influence of bacteria in the formation of acid mine waters. Ashmead Douglas.), Colliery Guard, 1955, **190**, № 4918, 694—698 (англ.)
В двух рудниках Шотландии, в которых добывается уголь с большим содержанием свободной серы и железного колчедана, наблюдалось образование кислых рудничных вод, обладающих сильными коррозионными свойствами. Образование кислых вод может быть объяснено следующей р-цией: $4FeS_2 + 15O_2 + 14H_2O = 4Fe(OH)_2 + 8H_2SO_4$. Исследования показали, что течение этой р-ции обусловлено присутствием бактерий, находящихся на рабочей поверхности угольных пластов. Были выделены *Thiobacillus thio-oxidans*, но не обнаружены *ferro-oxidans*, с наличием которых обычно связывают процессы образования кислых рудничных вод. С. С.

44156. **Очистка сточных вод цехов гальванических покрытий.** Паттон (Dual disposal system fully neutralizes plating wastes. Patton W. G.), Iron Age, 1955, **175**, № 18, 102—104 (англ.)
Описана действующая в Детройте автоматизированная установка для очистки сточных вод (СВ) от цехов гальванич. покрытий. СВ подаются в 3 последовательно соединенных резервуара с механич. мешалками емк. ~40 *м³* каждый. В 1-м и 2-м жидкость накапливается и перемешивается, в 3-м подвергается хлорированию. Дозировка Cl_2 контролируется путем определения окислительного потенциала жидкости. pH жидкости автоматически поддерживается в пределах 8,5—10; в случае надобности добавляется каустик. Обезвреженные СВ сбрасываются в городскую канализацию. Н. В.

44157. **Обработка сточных вод вискозной промышленности.** Элдридж (Treatment of wastes from viscose processes. Eldridge W. J.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 9, 1027—1031 (англ.)
Степень необходимой очистки сточных вод (СВ) вискозной пром-сти зависит как от их загрязненности, обусловленной характером технологич. процесса, так и от места расположения предприятия (П). Для П, расположенных на крупных водотоках, необходимость очистки СВ отпадает. Для некоторых П достаточной является нейтр-ция к-т, для других — снижение БПК хлорированием СВ в щел. среде. Для усреднения СВ и выпуска их в водоем при одном П устроены два пруда площадью 7,8 *га*, в которых вода усредняется и отстаивается перед сбросом в водоем. В эти же пруды подаются СВ от гидрозолоудаления и бытовые СВ после их предварительной очистки. Л. М.

44158. **Примеси сточных вод пивоваренных заводов, влияющие на величину БПК.** Хейл (Sources of B. O. D. in brewery wastes. Hale Fred), Sewage and Industr. Wastes, 1953, **25**, № 10, 1187—1190 (англ.)

44159. **Проблемы водоснабжения и очистки сточных вод сахарной промышленности.** Пршидал (Jak řešiti problém odpadních vod a nedostatku provozní vody v cukrovarech. Přidal Fr.), Listy cukrovarn., 1954, **70**, № 9, 193—198 (чеш.)
Описаны способы и устройства для очистки сточных вод (СВ) сахарных з-дов. Использование очищ. СВ дает большую экономию в расходовании чистой воды. Наилучший эффект дает раздельная очистка разных СВ. Конденсационные СВ обрабатывают хлорной известью и $CuSO_4$ или $CuCl_2$. Промывные воды, в основном содержащие грубодисперсные примеси, очищают отстаиванием с добавкой извести. Наиболее сложна очистка СВ с диффузоров. Рекомендуется нагревание их до 60—70°, а также обработка Cl_2 или H_2CO. Дана схема автоматич. установки для их очистки. При повторном использовании этих СВ может наблюдаться вспенивание, коррозия, снижение скорости диффузии и повышение выхода мелассы. СВ, содержащие загнивающие продукты, очищают биохим. способами. С. Я.

44160 К. **Забота о чистоте вод. Сборник № 4.** Петру (Péče o čistotu vod. 4 díl. Sborník. Petrů Adolf aj, Praha, SNTL, 1955, 307, [3] s., il., 24, 10 Kčs) (чеш.)

44161 П. **Способ увеличения дебита скважин.** Малади (Method for increasing flow of wells. Mullady Daniel J.). Канад. пат. 500608, 16.03.54
Для увеличения дебита скважин (в том числе и нефтяных) рекомендуется введение в них HF и аммонийных солей (NH_4NO_2 или NH_4NO_3); последние берут в кол-ве 18—45 *кг* на 360—540 *л* 60%-ной HF. А. С.

44162 П. **Устройство для хлорирования воды в трубопроводах, резервуарах и т. п.** (Einrichtung zum Chloren von Wasser in Leitungen, Behältern u. dgl.) [Installations-Unternehmung]. Австр. пат. 176804, 25.11.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 2, 918 (нем.)]
Устройство для хлорирования водопроводной воды с целью ее обеззараживания отличается наличием распределительного клапана (степень открытия зависит от уровня воды), через который р-р Cl_2 вводится по каплям в водопроводную трубу, и вакуумного насоса для создания давления ниже атмосферного. А. С.

44163 П. **Способ обработки воды, содержащей бикарбонат кальция.** Мюллер (Verfahren zur Behandlung von calciumbicarbonathaltigem Wasser. Müller Kurt) [Joh. A. Benckiser G. m. b. H., Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 893926, 19.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4691 (нем.)]
К охлаждающей воде, содержащей бикарбонат Ca, рекомендуется добавлять циклич. поликарбоновые к-ты (или их производные и соли), или к-ты, получаемые окислением графита или других углей, такие как меллитовая, гемимеллитовая и графитовая. Указанные к-ты добавляют в кол-вах, значительно меньших стехиометрических. А. С.

44164 П. **Метод кондиционирования воды.** Гандерсон (Method for conditioning water. Gunderson Lewis O.) [Dearborn Chemical Co.]. Канад. пат. 507962, 7.12.54
Для устранения вспенивания воды при кипении в ней суспендируют продукт, являющийся полиэтиленполи-

амином, в котором обе первичные аминогруппы ацилированы карбоновой к-той, содержащей ⩾12—16 атомов С, и по крайней мере одна вторичная аминогруппа ацилирована карбоновой к-той, содержащей 2—10 атомов С. Для той же цели может применяться триэтилентетрамин, обе первичные аминогруппы которого ацилированы стеариновой к-той, и по крайней мере одна вторичная аминогруппа — уксусной к-той. А. С.

44165 П. Способ и устройство для химического обессоливания воды (Verfahren und Einrichtung zur chemischen Entsalzung von Wasser) [A.-G. Brown, Boveri et Cie]. Швейц. пат. 293127, 1.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 11, 6628 (англ.)]

Обессоливание воды производится в одном смешанном катионитно-анионитном фильтре. Для регенерации катионит (К) и анионит (А) отделяют друг от друга продувкой воздухом при заполненном водой фильтре. К как более тяжелый опускается вниз, А образует верхний слой. Регенерация производится сначала пропуском р-ра щелочи сверху вниз через весь слой фильтра. Затем пропускают р-р к-ты только через слой К. После отмывки водой К и А перемешивают продувкой воздухом. А. С.

44166 П. Способ обработки питательной воды котлов. Штумп (Verfahren zur Behandlung von Kesselspeisewässern. Stumpp Karl) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 899928, 17.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 664 (нем.)]. Пат. ГДР 7612, 14.08.54

Патентуется способ обработки фосфатами питательной воды паровых котлов (в частности паровозных, судовых, крановых) путем введения NaH_2PO_4 или Na_2HPO_4 или смеси этих фосфатов в таких соотношениях, чтобы щел. число котловой воды составляло 10—80; одновременно дозируются полифосфаты в кол-ве, меньшем, чем стехиометрически необходимая суммарная дозировка орто- и полифосфатов. А. М. В. К.

44167 П. Способ предотвращения бросков котловой воды. Мораве (Verfahren zur Verhinderung des Spuckens von Kesselwasser. Morawe Karl) [Permutit A.-G.]. Пат. ФРГ 876079, 7.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4691 (нем.)]

В питательной (а также в котловой) воде поддерживают эквивалентное соотношение между остаточной жесткостью (величина которой не должна превышать 1,4 *мг-экв/л*) и конц-ией карбонатов (бикарбонатов). А. С.

44168 П. Обработка морской воды для испарительных установок (Treatment of sea water for evaporating plants) [G. and J. Weir Ltd]. Австрал. пат. 155851, 8.04.54

Для предупреждения образования $CaCO_3$- или $Mg(OH)_2$-накипи при испарении морской воды рекомендуется вводить в испаритель хлориды или сульфаты Fe, Al и (или) Zn. А. С.

См. также: Анализ: Ca^{2+} 43048, 43505; NO_3^--NO_2^- 43516; PO_4^{3-} 43535; O_2 43539, SO_4^{2-} 43039, 43541, 43542; жесткость 43548; фенолы 43578; лигнинсульфок-та 45120. Св-ва примесей: модификации $CaCO_3$ 42635; саморазложение O_3 42654; р-римость O_2 43018. Рост кристаллов 42512. Равновесие ионного обмена 42866. Синтез катионитов 44896, 45012, 45013. Коррозия: щелочная хрупкость 45577; водопроводов 45585, 45626; в системах вод. охлаждения 45613, 45614. Анализатор р-ренного O_2 45794. Подготовка воды в текст. пром-сти 44580, 44581. Подготовка воды для гальванопокрытий 43891. Применение силикофосфатов 45615

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

44169. Эффективное использование газа в промышленности. Хауэлл (Efficient use of gas in industry. Howell W. F.), Industr. Gas (Engl), 1954, **17**, № 197, 150, 152, 154 (англ.)

Обсуждение сообщения о некоторых аспектах проблемы эффективного использования газа в пром-сти (см. РЖХим, 1955, 44087). А. И.

44170. Роль газа как понизителя прочности каменных углей. Эттингер И. Л., Ламба Е. Г., Адамов В. Г., Докл. АН СССР, 1954, **99**, № 6, 1057—1060

Проведено эксперим. исследование прочности углей при насыщении их CO_2 под давл. до 55 *ат*; определение прочности производилось методом толчения, разработанным М. М. Протодьяконовым: сбрасыванием на образец угля гири определенного веса. Выяснено, что ненарушенные угли из верхних пачек имеют одинаковую прочность как на воздухе, так в атмосфере CO_2, между тем как нарушенные угли средней и нижней пачек увеличивают выход пыли при толчении в CO_2 в полтора раза. С ростом давления газа прочность углей уменьшается, однако, после 40 *ат* влияние роста давления становится незначительным. Увеличение продолжительности насыщения с 13 до 140 час. практически не меняет прочности углей. На основании опытов можно признать, что газы играют роль понизителей прочности нарушенных ископаемых углей, проникая в микротрещины, появившиеся в результате перетирания пласта в горообразовательном процессе, и облегчая развитие этих микротрещин. Размягчение угля, наблюдающееся в шахтах при загазовывании, имеет место лишь для нарушенных углей. Н. К.

44171. Содержание влажности и зольность различных топлив. Джиберти (Umidità e ceneri dei combustibili. Giberti Eugenio), Calore, 1954, **25**, № 1, 18—26 (итал.)

44172. Рассеяние рентгеновских лучей в углях. Херш (X-ray scattering from coals. Hirsch P. B.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A 226**, № 1165, 143—169 (англ.)

Проведено рентгенографич. изучение серии каменных углей (витренов) различной стадии метаморфизма. Рентгенограммы получены в вакуумных или наполненных H_2 камерах на монохроматич. излучении Cu или Mo. Исследование под малыми углами (100—5000 А) проводилось с помощью спектрографа. Обобщение эксперим. результатов привело к определенным представлениям о структуре углей на различных стадиях метаморфизма. Свойства предложенной структурной модели углей сопоставлены с известными физ. и хим. характеристиками (плотностью, пористостью, оптич. и механич. свойствами и т. д.). Г. Л.

44173. Исследование старения битумов на воздухе. Дюбризе (Recherches sur le vieillissement des bitumes au contact des agents atmosphériques. Dubrisay René), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 17, 1139—1141 (франц.)

Исследовались хим. изменения битума в пленках, полученных растворением битума в толуоле с последующим испарением толуола под действием УФ-лучей и в присутствии ингибиторов (гидрохинон, β-нафтол, анилин). Установлено, что прибавление ингибиторов значительно снижает кол-во в-в, не растворимых в толуоле после окисления. С. Г.

44174. О старении битумов. Крейн, Шёнфельд-Рейнер (Note on the ageing of bitumen. Crane J., Schoenfeld-Reiner Rebecca), Bull. Res. Council Israel, 1954, **4**, № 1, 15—17 (англ.)

Наблюдения во вращающемся цилиндрич. вискозиметре показали, что на поверхности битумов в течение 16—17 дней образуется мономолекулярная пленка окисленного в-ва, которая легко разрушается. Механизм старения дорожных покрытий из битума можно объяснить многократно повторяющимися процессами образования и разрушения окисленных пленок до достижения полного окисления всей массы битума. С. Г.

44175. **Применение циклонов в углемойке. Чакраварти, Лахири** (The use of cyclone in coal washing. Chakravarty A. K., Lahiri A.), Trans. Indian, Inst. Chem. Engrs., 1953—1954, № 6, 54—59 (англ.)

Для мойки угля можно применять гидравлич. циклоны. В отличие от гравитационных аппаратов они более производительны и менее энергоемки, обладают большой гибкостью, не имеют трущихся частей, перерабатывают более крупные фракции угля. С. Г.

44176. **Баланс обогащения в тяжелой жидкости. Опыт четырехлетней эксплуатации. Бондюэль** (Bilan de quatre ans de lavage en liquide dense. Considérations d'exploitation. Bonduel M.), Rev. ind. minérale, 1955, **36**, № 626, 708—716 (франц.)

44177. **Сушилка Парри. Дюпре** (Le sécheur Parry. Dupret Louis), Rev. ind. minérale, 1955, **36**, № 628, 937—942 (франц.)

В сушилках системы Парри для сушки мелких классов бурых углей использован принцип псевдоожиженного слоя и охлаждение дымовых газов осуществляется путем рециркуляции их. Благодаря этому термич. к. п. д. сушилки достигает 92% и эксплуатация ее вполне безопасна. Сооруженные во Франции в 1951—1953 гг. 4 сушилки системы Парри производительностью по 100 *т/час* угля рассчитаны на сушку с 9% влаги до 1% и работают с к. п. д. 92% при расходе в 1 час: топлива на сушку 1,2 *т* и воздуха 3,4 $м^3$. В настоящее время в США строятся 9 сушилок и 3 углеперегонных установки системы Парри для электростанции в 240 000 *квт*. Приведены схемы. С. Г.

44178. **Производство кокса для доменных печей. Шольц** (The production of coke for blast furnaces. Historical development of coke production. Scholtz J. H.), J. Afric. Industr. Chemist, 1954, **8**, № 9, 195—200 (англ.)

Краткий историч. обзор развития произ-ва кокса. Освещены вопросы строения, классификации, обогащения, смешения и петрографич. разделения углей, качества доменного кокса и теория его образования. Библ. 9 назв. Г. Ш.

44179. **Увеличение выхода бытового газа. Майхилл** (More therms per ton. Myhill A. R.), Gas Times, 1955, **83**, № 844, 87, 88, 90 (англ.)

Рассматриваются пути повышения выхода бытового газа на тонну переработанного топлива в условиях газовых з-дов, оборудованных ретортами. С. Г.

44180. **Подземное электрококсование угля и родственного углеводородного сырья. Числи, Форрестер, Сарапу** (Undergroud electrocarbonization of coal and related hydrocarbons. Cheasley T. C., Forrester J. D., Sarapuu Erich), Mining Engng, 1954, **6**, № 9, 908—915 (англ.)

Изложены результаты лабор. и полевых полупромышленных опытов подземного электрококсования угля и сланцев, которые позволяют предполагать возможность промышленного применения этого способа для извлечения жидких и газообразных углеводородов из сланцевых и тощих или отработанных нефтяных месторождений с последующей подземной газификацией остаточного С в силовой газ для электрогазотурбинных установок. М. З.

44181. **Аппарат для измерения вязко-упругих свойств угля во время коксования. Фицджералд** (An apparatus for measuring the visco-elastic properties of coal in the cource of carbonization. Fitzgerald D.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 9, 359—361 (англ.)

Прибор для измерения упругих свойств угля в пластич. и послепластич. областях основан на приложении к брикету определенного сечения известных усилий и наблюдении за деформацией во времени. Брикеты изготовляются без связующего из угля с размером частиц <0,2 *мм* и помещаются в кварцевую трубку, нагреваемую с помощью электрич. сопротивления. На брикеты посредством кварцевых стержней накладываются и снимаются усилия, величина которых замеряется кол-вом ртути, сифонируемой на весы, соединенные с кварцевым стержнем. Измеряя усилия до и после сжатия, получают кривую, характеризующую вязко-упругие свойства угля. Приведена схема прибора. С. Г.

44182. **Реакционная способность кокса по отношению к CO_2 в температурном интервале 1000—1200°. Даме, Юнкер** (Die Reaktivität von Koks gegen CO_2 im Temperaturbereich 1000... 1200° C. Dahme A., Junker H. J.), Brennstoff-Chemie, 1955, **36**, № 13/14, 193—199 (нем.)

Исследовалась реакционная способность семи образцов кокса и графита по отношению к CO_2 по улучшенной авторами методике Копперса. По результатам опытов вычислены показатели скорости р-ции при т-ре 1100° и энергии активации, как параметры, характеризующие реакционную способность коксов. Энергия активации для исследованных образцов составила 45—75 *ккал/моль*. По изменению показателя скорости р-ции по мере реагирования с CO_2 (до потери 50% веса кокса) вычислялось изменение уд. поверхности образца, что позволило оценить испытанные образцы по величине реагирующей поверхности. По этому признаку коксы разделены на две группы: I — малопористые (жирный очень чистый кокс, пековый кокс, электродный графит), р-ция с CO_2 для которых протекает главным образом на внешней поверхности зерен и уд. поверхность которых мало изменяется по мере газификации С; II — мелкопористые (промышленные коксы), для которых характерно протекание р-ции на внутренней поверхности пор, с значительным (в 70—80 раз) увеличением поверхности по мере газификации С. Измельчение образцов II группы не дает заметного увеличения их поверхности, что показывает, что у этих коксов поверхность, образованная внутренними порами, значительно превосходит пограничную поверхность зерен. В. К.

44183. **Сырой бензол, получение и переработка. Трефни** (Rohbenzol, Gewinnung und Verarbeitung. Trefny F.), Techn. Mitt., 1955, **48**, № 5, 223—233 (нем.)

Описаны методы выделения из коксового газа сырого бензола (Б) и его дальнейшей переработки. Подробно с изложением основ теории ректификации рассмотрен процесс извлечения Б из газа с помощью поглотительного масла. Описаны также процессы: получение Б путем адсорбции активированным углем; очистки Б с помощью H_2SO_4 и путем гидрирования под давлением; ректификации очищ. Б с получением либо моторного Б, либо чистых ароматич. углеводородов: Б, толуола, ксилолов и др. Подробно описана ректификационная установка в Гельзенкирхене (ФРГ). Б. Э.

44184. **Выделение высокопроцентных антрацена и карбазола из сырого антрацена. Гужинская** (Wyodrębnianie wysokoprocentowego antracenu i kar-

bazolu z surowego antracenu. Górzyńska J.), Przem. chem., 1954, **10**, № 8, 411—415 (польск.)

Получение из сырого антрацена высокопроцентных антрацена (I) и карбазола (II) чистотой >95% удается осуществить за счет применения крезолов в качестве р-рителя при отделении фенантрена (уходит в р-р) от I и II (нерастворимый остаток) и безводн. фенолята К с добавкой KOH для отделения II (переводят в карбазолат и смешивают с фенолятом) от I (остается в виде углеводородного слоя над фенолятами, отделяется путем отстоя или отгонки). Сырой антрацен обрабатывается двукратным кол-вом крезолов, последние регенерируются отгонкой. Остаточные кристаллы I и II отфуговываются и промываются 0,1 н. щелочью, промытые I и II загружаются в обогреваемый сосуд с трехкратным кол-вом безводн. фенолята К. Масса расплавляется до 230° и при помешивании добавляется твердый KOH в кол-ве, в 2—3 раза превышающем необходимое для связывания наличного II, при этом из-за выделения при р-ции воды т-ра снижается до 160°. Вода, а затем I и следы фенантрена отгоняются с сольвент-нафтой, добавляемой по окончании р-ции. Из отгона кристаллизуется I, перекристаллизуемый для очистки из небольшого кол-ва крезола. Фенолятный слой, содержащий II, гидролизуется кипячением с избытком воды, полученный сырой II отфуговывается, сушится при 80° и перекристаллизовывается из крезола. Описанная схема разработана применительно к польскому сырому I, содержащему только 6% II. Д. З.

44185. **Южно-Африканский коксохимический завод.**— (Completion of South African plant. Installation by British firm.—), Gas World, 1955, **141**, № 3692, 1322—1323 (англ.)

Краткое описание нового коксохим. з-да, построенного английской фирмой. С. Г.

44186. **Хроматографическое фракционирование сырого сланцевого масла. Карр, Уэтерфорд, Кендрик, Кейпелл** (Chromatographic fractionation total crude shale oil. Karr Clarence, Jr, Weatherford W. D., Jr, Kendrick T. R., III, Capell R. G.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 11, 1841—1843 (англ.)

По разработанной ранее методике произведено хроматографич. разделение сырого сланцевого масла на активированных Al_2O_3 или боксите. Путем вымывания различными р-рителями (*н*-пентаном, циклогексаном, бензолом и др.) получены приятно пахнущие бесцветные масла с пониженным содержанием S и лишенные N (40—45 вес. %) и такие же масла желтого цвета (4 вес. %). Остаток выделен в виде черно-бурого полутвердого в-ва, обогащенного соединениями S и N. Метод может быть применен в промышленных условиях. Б. А.

44187. **Источники и методы получения газа для промышленных целей. Флек** (Origins and developments of gas for industrial purposes. Fleck Alexander), Gas Times, 1954, **81**, № 832, 178—180 (англ.)

Характеристика современных тенденций развития процессов получения H_2 путем газификации каменных углей и нефти, а также путем конверсии природного газа и газов нефтепереработки; оценка перспектив применения этих процессов в Англии. С. Г.

44188. **Исследование генераторной смолы под микроскопом. Йосида, Фурунисн** (発生爐タールの顕微鏡的研究. 吉田高年,古西亮), コールタール, Корутару, Coal tar., 1954, **6**, № 9, 2—7 (япон.)

44189. **Развитие газовой промышленности в Англии. Дайд** (The gas industry — past, present and future. Dyde J. H.), Gas. Times, 1955, **82**, № 841, 294, 296—298, 300 (англ.)

История развития газовой пром-сти, характеристика современного состояния этой отрасли и перспективы ее развития к 1960 г., отличительной чертой которого явится расширение использования нефтепродуктов в качестве сырья для получения бытового газа. С. Г.

44190. **Добавка сжиженного газа в часы максимального потребления бытового газа. Шенк** (Einsatz von Flüssiggas zur Spitzendeckung. Schenk Paul), Techn. Mitt., 1955, **48**, № 5, 183—191 (нем.)

О практике газовой пром-сти ФРГ в области использования сжиженных газов для увеличения ресурсов бытового газа в часы максимумов потребления последнего: техника и экономика метода холодного карбюрирования водяного газа парами C_3H_8; результаты опытов по каталитич. конверсии C_3H_8, CH_4 и C_5H_{12} с водяным паром и воздухом с целью получения газа, пригодного для бытовых целей. Б. Э.

44191. **Строительство установки Лурги для газификации под давлением. Андрюс, Брюггеман** (Bau einer Lurgi-Druckvergasungsanlage in Australien. Andrews R. S., Brüggemann E. A.), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 10, 703—705 (нем.)

Строящаяся в Австралии первая очередь установки для паро-кислородной газификации буроугольных брикетов под давлением рассчитана на произ-во 16,5 тыс. *нм³/ч* бытового газа с теплотворностью 4300 *ккал/м³*; в дальнейшем предполагается увеличение производительности газостанции до 66 тыс. *нм³/ч*. Полученный газ под давл. 28 *ати* будет передаваться по газопроводу диам. 400 *мм* и длиной 150 *км* в г. Мельбурн. Предусмотрено строительство установок для переработки побочных продуктов. С. Г.

44192. **Сухая очистка газа от серы и ее экстракция. Шольц** (Trockenentschwefelung und Extraktion Scholz G.), Techn. Mitt., 1955, **48**, № 5, 42—249 (нем)

Дано описание и сравнение конструкций аппаратуры сухой очистки газа от H_2S под атмосферным и повышенным давлением; рассмотрен химизм процесса очистки; дана характеристика применяемых в газовой пром-сти ФРГ различных очистных масс на основе окиси Fe и путей использования отработанных масс. С. Г.

44193. **Очистка газа. Пристли** (An outline of gas purification. Priestly James J.), Gas. Times, 1954, **80**, № 829, 350, 352—353, 356, 358 (англ.)

Рассматриваются типы конденсаторов, применяемых в газовой пром-сти для очистки светильного газа от NH_3, смолы и нафталина, и методы расчета их конструкций. С.Г.

44194. **Диаграмма для пересчета температур кипения сланцевых продуктов. Коллеров Д. К., Житенская В. А.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 3, 86—89

Для определения т-ры кипения сланцевого продукта при некотором пониженном или нормальном давлении, если известна т-ра кипения этого продукта при другом пониженном давлении, построена диаграмма на основании ф-лы Трегубова (Трегубов А. М., Нефт. х-во, 1933, **20**, 7), пользование которой предполагает знание зависимости т-р кипения от давления для каких-либо двух эталонных жидкостей. В качестве последних приняты фракции генераторной смолы, полученной из сланцев Прибалтийского бассейна, кипящие в пределах 200—220° и 280—300°. Диаграмма проверена путем сравнения расчетных и эксперим. т-р кипения 212 различных фракций жидких сланцевых продуктов при давл. от 4 до 30 *мм* рт. ст., причем среднее отклонение составляло 2,3°, а максимальное 7,6°. Н. К.

44195. **О спектре Рамана и его применении при анализах каменноугольной смолы. Цунэтоми**

(ラマン- スペクトルとそのコールタール分析えの應用. 常富榮一), コールタール, Кору тару. J. Japan Tar Ind. Assoc., 1953, 5, № 8, 16—19 (япон.)

44196. **Испытание дегте-щебеночных смесей.** Маллизон (Teersaplittuntersuchung. Mallison H.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1954, 5, № 5, 132—134 (нем.)

Описана методика испытания дегте-щебеночных смесей для дорожных покрытий. А. К.

44197 Д. **Комплексное термографическое исследование горючих сланцев.** Луцковская Н. Л. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т горючих ископаемых АН СССР, М., 1954

44198 Д. **Изучение поведения компонентов торфа в процессе термического растворения и гидрогенизации продуктов растворения.** Жарова М. Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т горючих ископаемых АН СССР, М., 1956

44199 Д. **Горение пылеугольного факела (как полидисперсной системы).** Резняков А. Б. Автореф. дисс. докт. техн. н., Энерг. ин-т АН СССР, 1955

44200 П. **Способ подготовки зольного твердого топлива для сжигания в печи с жидким шлакоудалением** (Method of preparing ashcontaining solid fuel for combustion in a furnace operating with evacuation of slag in molten form) [Babcock Wilcox Ltd]. Англ. пат. 719037, 24.11.54 [Fuel Abstrs, 1955, 17, № 4, 21 (англ.)]

Топливо размалывается в мельнице и одновременно сушится до степени, позволяющей при допустимых нагрузках ограничить т-ру печи до значения ниже того, при котором происходит сильное улетучивание солей, но шлак остается жидким. Г. М.

44201 П. **Производство металлургического кокса из углей с высоким содержанием летучих.** Бурстейн (Process and plant for the manufacture of metallurgical coke from coals having a high volatile matter content. Burstlein E. M.) [Soc. Des Acieries de Longwy]. Англ. пат. 694197, 15.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 1, 350 (англ.)]

Металлургический кокс получают из углей с высоким содержанием летучих путем дробления и просеивания угля для отделения от него по крайней мере части таких ингредиентов, как дюрен, фюзен и кларен, которые богаты летучими и недостаточно размягчаются. Эти составные части, отделенные при т-рах 450—750°, подвергаются при тех же т-рах предварительной перегонке с получением полукокса. Полукокс дробится и смешивается с остальным углем, после чего смесь подвергается коксованию. Концентрат фюзена с высоким содержанием золы, S и P отделяется при измельчении и просеивании и может быть выведен из смеси, подвергаемой высокотемпературному коксованию. Дюрен может быть отделен со средним размером его зерен 2—4 *мм*. Полукокс может быть измельчен до размера $\leqslant 1$ *мм*. Г. Ш.

44202 П. **Получение пека и масел из газов сухой перегонки топлив.** Шелауске, Верт, Брессер (Verfahren zur Gewinnung von Pech und Ölen aus bei der trockenen Destillation von Brennstoffen anfallenden Gasen. Schelauske Heinrich, Werth Philipp, Bresser Johannes) [Walter Feld and Co.]. Пат. ФРГ 883794, 20.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 40, 9205 (нем.)]

Предлагается способ прямого получения пека и масел из газов сухой перегонки твердых топлив (каменных и бурых углей, дерева, торфа, горячих сланцев), заключающийся в вымывании пека из газа смоляными маслами; по этому способу газ разделяется на два потока: один из них (обычно меньший) подается непосредственно в улавливатель пека, а второй охлаждается для выделения конденсирующейся смолы. Н. К.

44203 П. **Способ получения чистых компонентов из сырого бензола** (Procédé d'obtention de fractions pures à partir de benzol brut) [Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G.]. Франц. пат. 1076773, 29.10.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 3, 481 (франц.)]

Сырой бензол разделяют на фракции, из которых сначала с помощью селективного хим. поглотителя вымывают основания, вроде C_5H_5N и другие; затем известными методами выделяют и разделяют циклопентадиен, стирол, инден и т. п. примеси, после чего каждую фракцию в отдельности или смесь их гидрируют под давлением, расходуя меньше H_2, чем это требовалось раньше. Я. К.

44204 П. **Способ получения оксисоединений нафталинового ряда.** Джайр (Process for the preparation of hydroxy-compounds of the naphthalene series. Gyer Alfred) [Ciba A.-G.]. Канад. пат. 505763, 14.09.54

Получают оксисоединения нафталина и его производных путем гомогенного сульфирования; сульфированную смесь подвергают затем гидролизу с водяным паром, непросульфированные углеводороды удаляют, а просульфированную смесь сплавляют с щелочью без удаления избытка H_2SO_4. В случае обработки нафталина конечным продуктом является β-нафтол; в этом случае при сульфировании образуется преимущественно нафталин-β-сульфокислота и, как побочный продукт, нафталин-1-сульфокислота, которая при обработке сульфированной смеси с помощью водяного пара расщепляется на нафталин и H_2SO_4; непросульфированный нафталин удаляют перегонкой с водяным паром, а сульфированный продукт сплавляют с щелочью без удаления избытка H_2SO_4. В. К.

44205 П. **Метод и устройство для охлаждения газа, содержащего нафталин** (Method and arrangement for the cooling of gas containing naphthalene) [Aktiebolaget Rosenblads Patenter]. Англ. пат. 705896, 17.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 8, ii 178 (англ.)]

Смола, используемая как р-ритель нафталина, добавляется в верхний оросительный поток охладительной башни (для орошения) в небольшом кол-ве, но с интенсивной ее циркуляцией и регенерацией. В охлажденном газе нафталин отсутствует. Г. Ш.

44206 П. **Очистка нафталина** (Purification of naphthalene) [North Thames Gas Board)]. Англ. пат. 694327, 15.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 1, 350 (англ.)]

Нафталин, загрязненный неводн. жидкостью, очищается путем обработки водн. жидкостью, содержащей смачивающий агент, удаляющий загрязнения из кристаллов. Соли высших алкилсульфатов являются хорошим смачивающим агентом; напр., $C_{10}H_8$, кристаллизующийся при 74,9°, был промыт керосином, затем водн. р-ром, содержащим 0,5% «Лиссапола N» (неионизирующийся поверхностноактивный агент, содержащий полиэтиленгликолевую цепь), и, наконец, водой. После сушки $C_{10}H_8$ кристаллизовался при 79,3°. Г. Ш.

44207 П. **Газификация твердых углеродистых материалов.** Маттокс (Gasification of carbonaceous solids. Mattox William J.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2672410, 16.03.54

Патентуется процесс произ-ва газовых смесей, состоящих из CO и H_2, парокислородной газификацией твердых углеродистых материалов, отличающийся введением в реакционную зону 0,01—1 вес. % (от кол-ва углерода в системе) галоидного соединения щел. металла, которое препятствует образованию CO_2, но способствует образованию CO. В. К.

44208 П. **Способ получения водяного газа из битуминозных неспекающихся или плохо спекающихся топлив. Забель** (Verfahren zur Herstellung von Wassergas aus bituminösen, nicht oder schlecht backenden Brennstoffen. Sabel Franz) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»)]. Пат. ФРГ 869829, 9.03.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 47, 8259 (нем.)]

Патентуется способ получения водяного газа с одновременным получением смолы из битуминозных неспекающихся или плохо спекающихся топлив в газогенераторе с швельшахтой. Полукоксование угля в швельшахте осуществляется только в период горячего дутья; в период парового дутья водяной пар, перегретый до т-ры полукоксования (напр., 700°), проходит сверху вниз только нижнюю часть генератора, наполненную полукоксом. В. К.

44209 Д. **Способ газификации топлив. Флеш, Винклер** (Verfahren zum Vergasen von Brennstoffen. Flesch Wilhelm, Winkler Fritz) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 911886, 20.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3042 (нем.)]

Способ газификации топлива (Т) состоит в том, что газифицирующий агент (ГА), содержащий O_2, подают сверху в спокойный слой Т под давл. $>0{,}5$ *ат*, а по окончании верхнего дутья путем подачи ГА или горючего газа снизу приводят Т в состояние кипения, причем во время верхнего и нижнего дутья подают ГА и с боков. В качестве исходного материала, кроме мелкозернистого Т, используют также крупнозернистое или кусковое (в смеси с мелкозернистым). Перед подачей в газогенератор Т освобождается от мельчайших частиц, которые можно использовать для подогрева газифицирующего агента. Б. Э.

44210 П. **Углеродистый цемент. Грейдер, Налл** (Carbonaceous cement. Greider Clarence E., Null Myron R.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2692205, 19.10.54

Патентуется состав углеродистого цемента (в вес. %): тонкоизмельченного углеродистого материала 45—55, водн. р-ра сахара (в качестве связующего) 45—55 и по крайней мере одного соединения, представляющего собой моно-, ди- или триэтаноламин 5—15. В. К.

44211 П. **Сероочистка горючих газов. Шейхенштюль, Йорде** (Verfahren zur Entschwefelung von Brenngasen. Scheuchenstuel Johann, Jorde Walter) [F. J. Collin A.-G. zur Verwertung von Brennstoffen und Metallen]. Пат. ФРГ 906973, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9197 (нем.)]

Предложен метод очистки горючих газов от H_2S р-ром NH_3, в котором суспендирована S. В системе циркулирует р-р с содержанием, напр., 10—50 *г* NH_3 и 20—100 *г* S на *л*; адсорбированный H_2S отгоняется затем в десорбере. Н. К.

44212 П. **Метод и аппаратура для обработки газов жидкими или твердыми мелкозернистыми реагентами. Лейте** (Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Gasen mit flüssigen oder feinkörnigen festen Reaktionsmitteln. Leithe Fritz). Пат. ФРГ 880043, 18.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 4, 924 (нем.)]

Предложен метод обработки газов жидкими или твердыми мелкозернистыми реагентами (Р), отличающийся тем, что Р вместе с нейтр. наполнителями, кол-во которых во много раз превышает кол-во Р, пропускается через реактор противотоком к обрабатываемым газам. Пример: сероочистка газа смесью керамич. шариковой насадки и болотной руды в соотношении 10 : 1. Н. К.

44213 П. **Выделение кислых газов из газов перегонки угля. Голмар** (Separation of acid gases from coal carbonization gases. Collmar Herbert A.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2671008, 2.03.54

Для очистки от H_2S и HCN коксовый газ, предварительно освобожденный от NH_3 и частично от нафталина и подобных ему соединений, промывают водн. р-ром щел. абсорбента, циркулирующим между скруббером и регенератором. Регенерация абсорбента производится с помощью нагрева под давлением ниже атмосферного; выделяющиеся при этом пары с помощью вакуум-насосов пропускают последовательно через несколько конденсаторов, в которых пары охлаждаются и происходит выделение H_2S и HCN. Патентуется улучшение процесса регенерации, позволяющее сделать этот процесс непрерывным и состоящее в том, что выделившиеся пары перед поступлением их в каждой конденсатор смешивают с парами масла, которое хорошо растворяет нафталин и конденсируется при т-ре, при которой он выпадает. Конденсат масла выводится из системы и вновь возвращается в цикл. Дана схема. В. К.

См. также: 42309, 42354, 43577, 43724, 73731 43999, 45243, 45568, 45661, 45669, 45675, 45685, 45695, 45716, 45739, 45741—45743, 45746, 45747, 45804, 45825, 45826, 45834

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

44214. **Расширение ресурсов углеводородов в Италии. Джирелли** (Italy pushing development of hydrocarbon resources. Girelli Alberto), World Petrol., 1954, 25, № 3, 80—81 (англ.)

44215. **Применение нефти и сжиженного газа для покрытия максимальной потребности в бытовом газе. Шенк** («Gas ohne Koks». Öl und Flüssiggas zur Spitzendeckung in Gaswerken. Schenk Paul), Umschau, 1955, **55**, № 22, 683—685 (нем.)

Характеристика способов покрытия максим. потребности в городском газе за счет продуктов термич. разложения нефтяных углеводородов. Б. Э.

44216. **Значение химико-технологических исследований для развития производственных процессов. Хог** (The importance of chemical engineering studies in relation to process development. Hoog H.), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1954, **14**, № 7, 121—129 (англ.)

Об опытных установках Амстердамской лаборатории фирмы Koninklijke-Shell и их значении для успешной реализации в пром-сти ряда новых процессов (оксосинтеза, получения высокооктановых топлив, синтеза моющих средств и др.). Г. М.

44217. **Комбинированный пробоотборник для бензинов и легких нефтей. Кауфман Л. Л.**, Завод. лаборатория, 1953, № 9, 1101

Предлагается комбинированный пробоотборник для бензинов и легких нефтей, при пользовании которым исключаются потери легких фракций во время наполнения пробоотборника и переливания жидкости из пробоотборника в посуду. Это достигается применением спец. приспособления — регулятора наполнения. Б. Э.

44218. **Расширение ассортимента вспомогательных материалов для текстильной и других отраслей промышленности на нефтяной основе. Христов** (Разширение асортимента на текстилните и други препарати на база на петролните продукти. Хри-

стов Емил Ил.), Тежка промишленост, 1954, 3, № 10, 33—35 (болг.)

44219. **Новый метод очистки нефтеналивных судов. Таубман А. Б., Корецкий А. Ф.,** Вестн. АН СССР, 1954, № 9, 62—64

Метод заключается в смывании нефтеостатков мощной (при давл. 8—10 *ати*) струей горячей водн. 0,5% суспензии бентонитовой глины с добавкой 0,03% хлорного железа при 0,05% алюминиевых квасцов. Расход бентонита составляет 2% по отношению к весу мазута. Выделение мазута из водн. эмульсий производится введением деэмульгаторов (жидкое стекло, сульфонафтенат алюминия) с последующим отстаиванием при 125°. Н. К.

44220. **Компоненты нефти и других аналогичных материалов. Челленджер** (The ingredients of petroleum and other bituminous oils. Challenger Frederick), Times Rev. Ind., 1954, 8, № 91, 26—28 (англ.)

Обзор индивидуальных в-в, выделенных из нефтей и продуктов переработки бурого угля, сланца и торфа (по литературным данным): углеводородов, азотистых оснований, к-т, кетонов, фенолов, S-соединений, а также путей использования отдельных веществ. В. З.

44221. **Пределы кипения специальных бензинов. Проект стандарта DIN 51631.—** (Spezialbenzine. Siedegrenzenbenzine. Mindestanforderungen, Entwurf DIN 51631.—), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 3, 176 (нем.)

Показатели качества бензиновых фракций с пределами кипения: 60—95°, 80—110° и 100—140°, используемых в качестве р-рителей для экстракции и очистки. Б. Э.

44222. **О возможности наличия семичленных нафтеновых углеводородов в нефти. Кошелева Л. М., Мамедова А. Р., Пишнамаззаде Б. Ф., Рзаева С. З., Султанов Г. А., Халилов А. Х., Эйбатова Ш. Э.,** Докл. АН АзербССР, 1954, 10, № 6, 421—426

С целью выяснения наличия семичленных нафтеновых углеводородов в нефти месторождения «Нефтяные камни» бензин анализировался комбинированным методом. Из полученной после удаления шестичленных нафтенов (дегидрогенизацией) парафиноциклопентановой части выделялись фракции (Ф) 127—133° и 133—138°, состав которых определялся методом комбинационного рассеивания света. Линию 710 *см*$^{-1}$ во Ф 127—133° отнесли к метилциклогептану (I). Линия 709 *см*$^{-1}$ во Ф 132—134°, полученной при разделении Ф 132—138°, не может быть отнесена только на счет I, вследствие присутствия 3,3,4-триметилгексана (ν=704 *см*$^{-1}$) и 3-метил-3-этилгексана (ν=706 *см*$^{-1}$). Общее кол-во I в обоих Ф оценивают ~ 0,59% (пересчет на бензин с концом кипения 150°). Наличие I в данной нефти авторы объясняют низкой т-рой ее образования, при этом семичленные нафтены могли быть результатом превращения алкалоидов ископаемых растений. П. Т.

44223. **Производство ароматических углеводородов на заводе в Маркус-Хуке. Уибер** (Sun joins giants. Weber George), Oil and Gas. J., 1953, 52, № 32, 84—85 (англ.)

Описывается получение ароматич. углеводородов на нефтеперерабатывающем з-де фирмы Sun Oil Co., предназначенном для произ-ва бензола, толуола, смеси ксилолов и тринитротолуола. Установка состоит из секции сверхчеткой ректификации сырья, секции гудриформинга, располагающей восемью реакторами, заполненными Pt-катализатором, секции разделения ароматич. концентратов (удекс). А. Ч.

44224. **Производство ароматических углеводородов на заводе в Маркус-Хуке. Гатри** (Man-size petrochemical venture. Guthrie V. B.), Petrol. Process., 1954, 9, № 1, 83—85 (англ.)

См. также пред. реф.

44225. **Химическая очистка аппаратуры нефтеперерабатывающих заводов. Торнтон** (Three «Musts» in chemical cleaning. Thornton D. P., Jr), Petrol. Process., 1954, 9, № 3, 359—361 (англ.)

Сведения об отложениях (накипях) органич. и неорганич. характера, образующихся в аппаратуре нефтеперерабатывающих произ-в, р-рителях для их удаления и ингибиторах, предотвращающих образование отложений. Б. М.

44226. **Каталитический крекинг нефтяных фракций. Хаузен** (Katalytische Erdöl-Spalten. Hausen J.), Chem. Labor und Betrieb, 1954. 5, № 12, 636—648 (нем.)

Краткий обзор способов каталитич. крекинга и описание современных установок по каталитич. крекингу и реформингу. Б. Э.

44227. **Развитие каталитического реформинга. Части 1, 2. Хиракава** (接觸リフオーミングの發展. そ1,2の平川芳彦), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, 18, № 1, 31—35; № 2, 86—90 (япон.)

Обзор. Библ. 51 назв. В. С.

44228. **Деасфальтизация растворителем с целью подготовки сырья каталитического крекинга. Шервуд** (Solvent deasphalting for preparation of catalytic cracker feedstocks. Sherwood Peter W.), Chem. Rundschau, 1954, 7, № 16, 309, 311, 312 (англ.)

Популярное описание процесса деасфальтизации пропаном и его преимуществ по сравнению с другими методами подготовки сырья для каталитич. крекинга. А. Ч.

44229. **Обесцвечивание нефтепродуктов в жидкой фазе адсорбирующими глинами. Шервуд** (La decolorazione in fase liquida del petrolio mediante argille adsorbenti. Sherwood P. W.), Riv. ital. petrol., 1954, 22, № 9, 47—49, 66 (итал.)

44230. **Повышение гибкости в работе городских газовых заводов путем использования жидких газов и нефтяных остатков. Шенк** (Erhöhung der Elastizität der Gaserzeugung und Gasdarbietung durch Einsatz von Flüssiggas und Öl in Gaswerksbetrieben. Schenk Paul), Gas und Wassefach, 1954, 95, № 19/20, 603—611, 617—620 (нем.)

Технико-экономический обзор методов повышения производительности городских газовых з-дов для покрытия неравномерного газопотребления путем использования жидких газов и нефтяных остатков. Приведены практич. данные по введению последних в состав каменноугольной шихты при работе камерных печей газовых з-дов Германии. К. З.

44231. **Газификация нефтяных остатков. Даймонд** (Gasification of residual oil. Diamond G. le B.), Gas J., 1954, 280, № 4775, 671—672 (англ.)

Приводится схема работы опытно-промышленной установки по каталитич. газификации нефтяных остатков, использующей регенеративный принцип, и первой нерегенеративной каталитич. установки в Англии (Стаффорд). Даются характеристика работы этой установки, ее преимущества и стоимость. А. Ч.

44232. **Структурно-механические характеристики сухих углеродистых смесей нефтяной кокс — сажа. Тарасов Г. Я., Фиалков А. С.,** Ж. прикл. химии, 1954, 27, № 12, 1290—1295

Исследование проводилось с целью последующей оценки взаимодействия сухих компонентов с жидкими добавками при формовке электроугольных изделий.

Показано, что свойства смесей крекингового кокса с 5—95 об.% ламповой сажи (уд. поверхность, насыпной вес, угол естественного откоса, электросопротивление, уплотняемость) определяются главным образом их гранулометрич. составом; измерения уд. поверхности смесей по методу Дерягина позволяют оценить изменения этой величины с изменением состава смесей. С увеличением содержания сажи уменьшается насыпной вес и уплотняемость смесей, а смеси с содержанием ламповой сажи 25—30 об.% характеризуются миним. уд. электросопротивлением и максим. значением угла откоса. М. П.

44233. **Газоснабжение городов сжиженным метаном. Ривойра** (Il rifornimento di gas ai centri urbani mediante metano liquido ed evaporato. Rivoira Franco), Termotecnica, 1953, 7, № 11, 490, 491—492 (итал.)

Рассмотрена система газоснабжения городов сжиженным CH_4 (I), включающая установки для произ-ва I в местах добычи природного газа, оборудование для транспортировки I к центрам потребления и испарительные станции на местах потребления. Приведена схема испарительной станции. Даны технико-экономич. расчеты, показывающие конкурентоспособность испаренного I по сравнению с каменноугольным газом. И. Р.

44234. **Некоторые проблемы химической переработки нефтяных углеводородов. Топчиев А. В., Кренцель Б. А.,** Вестн. АН СССР, 1955, № 6, 34—38

Рассматриваются пути переработки, в основном, нефтяных газов. Б. Э.

44235. **Химическая промышленность на основе природных газов в Ниигата (Япония). Эномото** (新潟における天然ガス化學工業について. 榎本隆一郎), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1954, 33, № 323, 311—134 (япон.; рез. англ.)

Обзор развития нефтехимич. пром-сти, в частности, переработки природного газа. А. Ч.

44236. **Основные химические продукты, получаемые из природного газа. Апдеграфф** (Basic chemicals from natural gas. Updegraff Norman C.), Canad. Chem. Process, 1954, 38, № 3, 28, 30, 32, 34—35, 36, 38, 40, 42, 44 (англ.)

Популярное изложение основных направлений хим. переработки природного газа: получение синтез-газа, NH_3, HCN, C_2H_2, H_2, CO и др. С. Г.

44237. **Проект стандарта DIN 51622 на сжиженный газ; пропан, пропилен, бутан и бутилены.**— (Flüssiggas. Propan, Propylen, Butan und Butylene. Anforderungen an die Qualität. Norm-Entwurf Mai 1955. DIN 51622), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 4, 254 (нем.)

44238. **Выделение ацетилена и ацетиленовых полимеров из газовых смесей путем адсорбции. Николинский** (Отделяне на ацетилена и ацетиленовите полимери от техните газови смеси чрез адсорбция. Николински), Изв. хим. ин-т Българ. АН, 1955, 3, 255—280 (болг.; рез. русс., нем.)

В лабор. условиях было исследовано разделение газовой смеси, содержащей 84,7% ацетилена, 12% винилацетилена и 2% дивинилацетилена, путем адсорбции активированным углем и силикагелем. Найдено, что в зависимости от давления и других условий работы сорбенты могут поглощать полимеры в кол-ве до 28% от своего веса, а содержание полимеров в очищ. газе близко к нулю. Десорбция производилась с помощью водяного пара, недесорбированный остаток не превышал 2% от веса угля. Дальнейшая полимеризация полимеров на сорбенте в течение 60 час. не наблюдалась. Регенерация сорбента осуществлялась перегретым до 800—900° паром. Анализ газов производился путем поглощения винил- и дивинилацетилена 80%-ной H_2SO_4 и винилацетилена и ацетилена — цианистой ртутью. С. Г.

44239. **Влияние примесей в нефтяном газе на выход и качество сажи. Мамедалиев Ю. Г., Хажак Н. Г., Стерлин И. И.,** Тр. Азерб. ун-та, сер. хим., 1954, № 3, 88—98

На опытной камере сажевых з-дов в Бинах исследовалось влияние примесей воздуха и CO_2 в естественном газе на выход и качество получаемой из него сажи. Содержание воздуха в газе изменялось от 6,7 до 20,3 об.%, а CO_2 от 1,4 до 10,5 об.%. Исследования показали, что при увеличении содержания воздуха в газе с 6,7 до 40,3% выход сажи на потенциальное содержание С снижается с 3,23 до 1,57%. При увеличении содержания в газе CO_2 выход сажи также уменьшается, но в меньшей мере, чем при добавлении воздуха. Наличие воздуха и CO_2 в газе не оказывает особого влияния на качество сажи. Б. Э.

44240. **Исследование огневого факела при работе на природном газе Дашавского месторождения. Писаренко П. И.,** Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1953, № 17, 83—102

В опытах, проведенных в футерованной цилиндрич. камере, исследовался турбулентный факел горения природного газа при раздельной подаче газа и воздуха. Получены данные по полям конц-ий и т-р огневого факела при различных производительностях горелки. И. Р.

44241. **Нефтяная хроматография в анализе и производстве. Вейль** (Petroleum-Chromatographie in Analyse und Fabrikation. Weil Herbert), Brennstoff-Chemie, 1954, 35, № 11—12, 177—179 (нем.)

Обзор данных по приоритету в области хроматографии и перечисление задач, стоящих перед нефтяной хроматографией. Библ. 26 назв. Б. Э.

44242. **Ускоренный ламповый метод определения серы в различных нефтепродуктах. Волынский Н. П.,** Завод. лаборатория, 1955, 21, № 5, 536—539

Описание прибора и методики для быстрого и точного определения S в нефтепродуктах, начиная от бензинов и кончая тяжелыми остатками типа мазутов. Сравнением результатов определения S в различных нефтепродуктах и искусств. смесях по предлагаемому методу и другим методам показано, что по сходимости цифр и точности данный метод превосходит стандартный бомбовый метод. Б. Э.

44243. **Новый метод автоматического отбора проб углеводородов. Гибсон** (New method for automatic sampling of hydrocarbons. Gibson W. E.), Petrol. Engr., 1954, 26, № 5, С — 49, С — 52 (англ.)

Описание прибора, представляющего собой 6-л бомбу, для автоматич. отбора проб в процессах переработки нефти. А. Ч.

44244. **Метод определения процентного содержания стабильного продукта и газа в нефти, поступающей в сепаратор. Ардоин, Лам** (Continental's tests for determination of per cent stable oil and tank vapors volume in separator oil. Ardoin C. T., Lamb C. E.), Petrol., Engr, 1953, 25, № 10, C34—C35 (англ.)

Дается описание и схема лабор. аппаратуры и методики определения. А. Ч.

44245. **График поправок плотности нефтепродуктов, определенной с помощью весов Вестфаля. Воинов Б., Давидян Л.,** Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1954, № 2, 13—15

Приводится график, упрощающий пересчет «видимой» плотности, получаемой с помощью весов Вестфаля, в действительную. Б. Э.

44246. **Методы контроля содержания воды в нефтепродуктах. Воинов Б. П.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по технике безопасности в нефт. пром-сти, 1953, № 6, 52—63

Определение содержания воды в нефтепродуктах возможно путем измерения их электропроводности или диэлектрич. коэфф. (ДК). Удобнее пользоваться ДК, резко изменяющимся с изменением содержания воды. Исследование зависимости между различными свойствами сухих нефтепродуктов и величиной ДК показало, что ДК изменяется пропорционально изменению уд. веса. Выведены ур-ния для определения ДК, при содержании воды от 0 до 10% ДК возрастает прямолинейно. Высказаны соображения о практич. использовании метода. В. З.

44247. **Фильтры для дизельных топлив. Рихтер** (Filter für Dieselkraftstoffe. Richter K.), Dtsch. Agrartechnik, 1954, 4, № 1, 10—13 (нем.)

Степень загрязнения дизельных топлив и размеры частиц примесей влияют на износ топливного насоса; при этом применение хлопчатобумажных и фетровых фильтров не обеспечивает необходимого уменьшения износов. Только с бумажными фильтрами соответствующей структуры можно достигнуть хорошей фильтрации топлив и увеличить срок службы элементов насоса и форсунки. Б. Э.

44248. **Установление наличия точки вспенивания у парафиновых углеводородов выше их температуры затвердевания. Террес, Геберт, Фишер, Модак** (Über die Feststellung eines Schaumpunktes oberhalb des Festpunktes paraffinischer Kohlenwasserstoffe. Terres Ernst, Gebert Fritz, Fischer Dieter, Modak Gaur), Brennstoff-Chemie, 1954, 35, № 17—18, 263—269 (нем.)

При определении т-р застывания некоторых изопарафинов с определенной длиной цепи наблюдался ранее неизвестный для этих соединений эффект вспенивания, характеризующийся наличием резко выраженной точки вспенивания и области пенообразования выше точки затвердевания. Пенообразование наблюдалось при встряхивании жидких парафинов ниже их точки вспенивания. У высших изопарафинов: 2-метилоктадекана, 2-метилэйкозана, 3-метилпентадекана, 3-метилгептадекана, 3-метилнонадекана и 3-метилгенэйкозана, имеющих точки затвердевания соответственно +11,2°; + 22,6°; — 23,2°; — 6,2°; + 7,6° и + 19,8° установлено наличие точек вспенивания при + 16,2°; + 27,0°; — 23,4°; — 3,3°; + 12,1° и + 23,8°, т. е. область пенообразования для перечисленных углеводородов лежит в пределах 0,2—5,0°. С увеличением числа атомов С в молекуле эта область расширяется. При определении точки затвердевания у исследованных изопарафинов, отличающихся явлением пенообразования, переохлаждение невозможно,— в отличие от всех других парафинов, где затвердевания наблюдаются лишь после переохлаждения. Существование эффекта вспенивания установлено также у *н*-октадекана, *н*-эйкозана и у некоторых олефинов, начиная с C_{13}. Изучение рентгенооптич. характеристик поверхностного натяжения и кристаллизации различных парафинов не дает разъяснения явления. М. Х.

44249. **Влияние скорости испарения на предел сгорания по обеднению струй жидкого топлива. Уитл** (Effect of vaporization rate on the weak combustion limit of liquid fuel sprays. Whittle J.), Fuel, 1954, 33, №, 2, 192—194 (англ.)

Скорость испарения в топливной струе зависит от среднего диаметра капель и летучести топлива. Исследовалось влияние на предел обеднения летучести топлива, определяемой 10%-ной точкой разгонки в условиях тонкого и грубого распыла (средний диам. капель 60 μ и 140 μ соответственно). При тонком распыле предел несколько расширяется с понижением летучести топлива (повышением 10%-ной точки до 160°), а при дальнейшем снижении летучести падает. При грубом распыле предел обеднения неизменно уменьшается с повышением 10%-ной точки. Показано, что увеличение скорости испарения не влияет однозначно на предел; он расширяется при тонком распыле от снижения упругости пара или увеличения среднего диаметра капель, при грубом распыле от увеличения упругости пара либо снижения среднего диаметра. А. С.

44250. **Присадки к смазочным маслам. Клоуэр** (Lubricating oil additives. Glower James J.), Irish. Engng, 1954, 5, № 7, 157, 159—160 (англ.)

Популярная статья. Г. М.

44251. **Последние достижения в области смазки. Фаррингтон** (Recent advances in the lubrication field. Farrington B. B.), Lubricat. Engng, 1955, 11, № 1, 17—21 (англ.)

Обзор. Библ. 33 назв. А. Ч.

44252. **Смазочные материалы для автомобилей. Часть II. Выбор смазочных масел для автомобилей. Грофф** (Les lubrifiants pour l'aoutomobile. Deuxieme partie. Du choix des lubrifrants pour l'automobile. Groff J.), J. Soc. ingrs automob., 1954, 27, № 7, 221—236 (франц.)

Обзор свойств, которыми должно обладать автомобильное смазочное масло хорошего качества, с указанием роли присадок и описанием станковых испытаний. Библ. 4 назв. РЖХим, 1955, 27333. Е. П.

44253. **Пенообразование и аэрация смазочных масел в авиационных двигателях. Туррет** (Foaming and aeration of oils in aviation powerplant. Tourret R.), J. Roy Aeronaut. Soc., 1954, 58, № 517, 53—60 (англ.)

Рассмотрены условия аэрации масла в авиационных поршневых двигателях, основные факторы, влияющие на степень аэрации и устойчивость образующейся пены: растворимость картерных газов в масле, физ.-хим. свойства масла, конструкция масляной системы, условия работы двигателя и др. Приведены общие указания по предотвращению аэрации и особенно пенообразования масла, по подбору соответствующих масел и присадок. В. С.

44254. **Смазка газовых двигателей. Лакстон** (Natural gas engine lubrication. Laxton Glenn H.), Gas Age, 1955, 115, july, 25—26 (англ.)

Применение новых масел с улучшенными моющими свойствами и новая процедура смазывания снижают кол-во отложений в цилиндре и лакообразование на поршне, что приводит к уменьшению износа двигателя. Л. А

44255. **Лабораторные исследования смазочных масел с присадками для паровых турбин. Россетти** (Comportamento all'esame di laboratorio di alcuni lubrificanti per turbine a vapore contenenti additivi. Rossetti Dario), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1954, 31, № 2, 19—22 (итал.)

Проведено по измененному методу Штегера лабор. исследование турбинных масел с присадками, для получения данных к предполагаемой стандартизации этих масел. Последние нагревались в термостатированной печи и каждые 72 часа определялось число нейтр-ции, приблизительное кол-во осадка, цвет и изменение пластинки Cu, применяемой в качестве катализатора и сменяемой каждые 72 часа. Приведена сводная таблица полученных результатов. Е. П.

44256. **Изменение эксплуатационных свойств масел при срабатывании присадок. Виноградов В., Сеничкин М.,** Автомоб. транспорт, 1954, № 11, 15—16

Многофункциональные присадки (П), вводимые в моторные масла, могут отфильтровываться фильтрами

тонкой очистки, что ухудшает эксплуатационные свойства масел. Удаление П обусловлено их адсорбцией фильтрующими элементами или продуктами старения масла, также оседающими на фильтре. На отфильтровываемость П влияют температурный режим работы двигателя, тип и конц-ия П, конструкция фильтра и т. п. В. С.

44257. Смазка оборудования. Кларк, Фуллер, Глибер (Lubrication. Clark R. W., Fuller J. H., Gleber J. A.), Chem. Engng, 1954, **61**, № 7, 211—228 (англ.)

Популярное изложение проблем смазки оборудования на предприятиях хим. промышленности с кратким рассмотрением общих вопросов трения и износа в механизмах. Авторы останавливаются на свойствах и применении важнейших типов натуральных и синтетич. смазочных материалов, а также присадок к ним. Даны конкретные рекомендации по применению смазочных материалов на различных узлах и по эксплуатации механизмов, работающих без смазки (найлоновые, тефлоновые, деревянные и т. п. подшипники). В. С.

44258. Восстановленный завод консистентных смазок.— (Vacuum Oil Company's new grease plant.—), Scient. Lubricat., 1955, **7**, № 3, 23—24, 26—27 (англ.)

В Биркенхеде (Англия) восстановлен крупнейший в Европе з-д по произ-ву консистентных смазок и компаундированных масел, с годовой производительностью 10 000 *т* смазок различных типов (∼ 200 марок) и до 100 000 *т* масел В. С.

44259. Окисление трансформаторного масла кислородом воздуха в присутствии хлора. Землянский Н. И., Малиновский М. С., Ж. прикл. химии, 1954, **27**, № 10, 1136—1140

Окисление проводилось при 60, 120, 150° и весовом отношении Cl_2 к воздуху 1 : 3 и 1 : 5 в течение 20—70 час. В периодически отбиравшихся пробах окисленного масла определялись кислотные числа (КЧ), числа омыления, уд. веса и содержание Cl_2. Показано, что Cl_2 инициирует окисление трансформаторного масла; в присутствии Cl_2 КЧ уже через час возрастают до 8,5—8,9, в то время как при окислении воздухом в присутствии окиси меди они достигают такой величины лишь через 70 час. При этом КЧ начинают повышаться очень быстро после начала окисления, что указывает на отсутствие индукционного периода. Г. М.

44260. Трансформаторное масло и его применение. Антер (Transformatör yağlari ve işletme hususiyetleri. Anter Hakki), Demir ve Çelik, 1954, 3, № 6, 126—128 (турец.)

44261. Негорючие заменители трансформаторного масла для автоматических регуляторов. Бекенштейн В. А., Мамет А. П., Хаймович А. И., Электр. станции, 1954, № 11, 18—20

Для замены трансформаторного масла, используемого в качестве рабочей жидкости в гидравлич. регуляторах со струйными трубками, предлагается смесь 60% этиленгликоля с 40% воды. Антикоррозионные свойства смеси повышают посредством введения добавок (нитрит натрия, тринатрийфосфат и др.). Показана полная возможность замены трансформаторного масла (опасного с точки зрения воспламеняемости) такой смесью; при этом необходимы небольшие конструктивные изменения регуляторов. В. С.

44262. Масла для часов. Штейнман (Einige Beiträge zum Thema «Uhrenöl». Steinmann Gottfried), Monatsschr. Feinmech. und Optik, 1954, **71**, № 12, 318—321 (нем.)

Обзор свойств различных продуктов, используемых в качестве смазочных материалов для часовых механизмов. Б. Э.

44263. Фильтрация отработанных масел, применяемых при вальцовке и протяжке. Вильке (Filtration von Walz- und Ziehölen nach dem Seitz-Verfahren. Wilke Herbert), Erdöl und Kohle, 1954, **7**, № 9, 576—578 (нем.)

Приводятся схемы и описания периодич. и нового непрерывного (Зейтц) методов очистки отработанных масел, применяемых при вальцовке и протяжке, путем фильтрации через кизельгур на слоистом фильтре. Сообщаются данные по производительности, технич. эффективности и стоимости фильтрации. Б. Э.

44264. Изготовление и испытание графитизированных эмульсолов и многоосерненных масел. Кутумов Н. Ф., Павловская Л. Д. В кн.: Охлаждающе-смазывающие жидкости, М., 1954, 183—186

Приведены рецептуры и технич. требования для четырех образцов эмульсолов. Даны краткие указания по приготовлению на основе этих эмульсолов и использованию водн. эмульсий, применяемых при холодной обработке металлов. В. С.

44265. Влияние охлаждающе-смазывающих жидкостей на чистоту поверхности при доводке абразивными брусками. Бузник Н. Х. В кн.: Охлаждающе-смазывающие жидкости, М., 1954, 157—182

Показано, что при притирке металлич. поверхностей (хонинг-процесс) керосин может быть заменен значительно более дешевыми и безопасными водн. эмульсиями, содержащими тринатрийфосфат, буру, соду, сульфированные нефтяные масла, Na-мыла сульфированного касторового масла или другие поверхностно-активные компоненты в кол-ве 0,25—3%. На основании лабор. и эксплуатационных испытаний рекомендуются 4 рецепта охлаждающе-смазочных жидкостей. При исследовании процесса хоннингования показано, что т-ра (в интервале 15—35°) слабо влияет на микрогеометрию поверхности и скорость снятия металла, а повышение давления (в диапазоне 10—25 *кг/см*²) сильно ускоряет процесс. Оптимальное время обработки при предварительном хоннинговании 1—2 мин., при окончательном 2—3 мин. Даны рекомендации по фильтрации и очистке охлаждающе-смазывающих жидкостей. В. С.

44266. Регенерация смазочного масла. Яровицин В. И., Торф. пром-сть, 1954, № 6, 25—28

Даны общие указания по сбору и регенерации отработанных смазочных масел применительно к условиям работы предприятий торфяной пром-сти. Предлагается после отстоя масел в течение 12—48 час. при 70—80° регенерировать их на стандартной установке ВИМЭ-2, обеспечивающей предварительную фильтрацию масла, отгон горючего и воды, адсорбцию асфальтово-смолистых в-в отбеливающей землей и отделение от масла адсорбента и механич. примесей на фильтр-прессе. По своим эксплуатационным характеристикам регенерированные масла не уступают свежим. В. С.

44267. Новые методы оценки моторных масел. Коррозия свинцовистых бронз. Лабораторная оценка эффективности многофункциональных присадок. Степек (Nowe metody oceny olejów silnikowych. Korozja brązów ołowiowych. Laboratoryjna ocena skuteczności dodatków wielofunkcyjnych. Stepek Zdzisław), Prace Inst. naftow., 1955, **B**, № 39, 3—18 (польск.; рез. русс., англ., франц.)

Исследования коррозийного действия масел на свинцовистые бронзы и другие сплавы, проведенные по методу Пинкевича, показали возможность принятия этого метода в качестве стандартного. Разработанный в СССР «монетный» метод с внесенными в него усовершенствованиями можно рекомендовать к применению для контроля качества вырабатываемых масел. Метод Штегера и Кюнцлера позволяет определять эффективность противоокислительных присадок. На основе советских исследований разработан метод оценки эффек-

тивности диспергирующих присадок. Усовершенствован прибор и проверен метод определения склонности масел с присадками к вспениванию. К. З.

44268. **Контроль качества смазочных масел в процессе эксплуатации.** Поп, Холл (The testing of used oil. Pope C. L., Hall D. A.), Lubricat. Engng, 1954, **10**, № 1, 24—28 (англ.)

Приведены рекомендации по контролю за изменением качества (вязкость, кислотное число, содержание воды, т-ра вспышки и др.) смазочного масла, работающего в механизме, для установления сроков его смены. В. С.

44269. **Новый проект стандарта на определение устойчивости смазочных масел для холодильных установок к хладоагентам (метод Филиппа).** Штейнле (Neuer DJN-Entwurf für die Bestimmung der Kältemittel-Beständigkeit von Kältemaschinenölen (Philipp-Test). Steinle H.), Erdöl und Kohle, 1954, **7**, № 12, 838 (нем.)

Метод пригоден для минер. и синтетич. смазочных масел и других смазочных материалов, причем в связи с новыми требованиями продолжительность испытания удлиняется до 96 час. вместо 48. Е. П.

44270. **Оценка смазочных масел.** Клегг (The evaluation of lubricating oils. Clegg N. A.), Oil, 1954, **3**, № 2, 26—29 (англ.)

Краткое описание применяемых в США стандартных методов испытания смазочных масел на двигателях при больших нагрузках и высоких т-рах. Определяются: влияние масла на износ двигателя, пригорание поршневых колец, нагарообразование, коррозия, а также стойкость масла к окислению и влияние содержания S в топливе на «моющую» способность масла. В. Щ.

44271. **Новый метод определения минерального масла в смесях различных масел, в частности, в замасливателе для текстильных волокон.** Антоначчи (Nuovo metodo per la determinatione dell'olio minerale negli oleanti delle fibre tessili e in generale nelle miscele di oli vari. Antonacci Maurizio), Chimica e industria, 1953, **35**, № 8, 561—562 (итал.)

В навеске ~10 *г* определяют общее содержание жиров в масел расщеплением HCl и экстрагированием эфиром; выделенные масла после взвешивания кипятят 2,5 часа с 50 *мл* 0,5 н. спиртового KOH и затем оттитровывают избыток щелочи 0,5 н. H_2SO_4. Каждый *мл* израсходованного 0,5 н. KOH соответствует 0,149 *г* рицинолевой к-ты или 0,141 *г* олеиновой к-ты (в случае, если состав жира неизвестен, берут среднее значение 0,145 *г*). Умножением кол-ва *мл* израсходованной щелочи на один из этих множителей находят кол-во жирных к-т. Содержание неомыляемых, т. е. минер. масел, находят по разности. Б. А.

44272. **Лабораторные методы оценки качества часовых масел, в частности, процесса старения.** Тильвих (Zeitgemäße Laboratoriumsprüfverfahren für Uhrenöle. Zweckdienliche Beiträge zum Altersverhalten. Tilliwich Maria), Feinwerktechnik, 1955, **59**, № 5, 151—153 (нем.)

Рассматриваются процессы старения масел для часов и методы их оценки. Приводятся данные по изменению качеств различных животных и минер. масел в процессе искусств. старения, а также по влиянию на качество масел антиокислительных и других присадок. Б. Э.

44273. **Определение содержания золы в консистентных смазках сульфатным способом. Проект стандарта DIN 51803.** — (Prüfung von Schmierstroffen. Bestimmung des Sulfataschegehaltes von Schmierfetten. Entwurf DIN 51803 mit Erläuterung von Schultze R.—), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 3, 176—177 (нем.)

Метод предназначен для анализа консистентных смазок, изготовленных на щел., щел.-зем. и смешанной щел. и щел.- зем. основе, не содержащих графита. Метод заключается в сжигании навески испытуемой смазки с последующей обработкой полученной золы 10%-ной H_2SO_4 и прокаливании полученных сульфатов при 800° до достижения постоянного веса. Ошибка определения ± 5%. Б. Э.

44274. **Оптическое изучение структуры консистентных смазок.** Хоттен (Optical studies of lubricating grease structure. Hotten B. W.), NLGI. Spokesman 1955, **19**, № 1, 14—16, 19 (англ.)

Описание современных оптич. методов исследования тонкой структуры консистентных смазок. Электронный микроскоп позволяет изучить размеры и формы наиболее мелких частиц загущающего агента. Используются также различные методы, в основу которых положена диффракция рентгеновских лучей. Обсуждаются общие элементы структуры: размер и форма частиц, липкость и стабильность; рассматривается хим. сторона процесса загущения. Библ. 12 назв. Л. А.

44275 К. **Состав масляных фракций нефти и их анализ.** Ван-Нес К., Ван-Вестен Х. Перев. с англ. Под ред. и с примеч. А. Ф. Платэ. М., Изд-во иностр. лит., 1954, 464 стр. с илл. и черт., 26 р. 75 к.

44276 К. **Методы исследования нефтей и нефтепродуктов.** Сб. статей под ред. Потоловского Л. А., М., Гостоптехиздат, 1955, 320 стр., илл., 12 р. 85 к.

44277 Д. **Исследование поверхностного натяжения фракций некоторых нефтей Азербайджана.** Пашаев П. А. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Азерб. пед. ин-т, Баку, 1955

44278 Д. **Исследование в области гетерогенных процессов на пылевидных контактах.** Розенталь А. Л. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т нефти АН СССР, М., 1955

44279 Д. **Изучение роли циклопентановых углеводородов в процессе ароматизации нефтяных фракций на хромоалюминиевом катализаторе.** Цытович Н. Э. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т нефти АН СССР, М, 1956

44280 Д. **Некоторые вопросы разделения углеводородных газов.** Маркосов П. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т нефти АН АзербССР, Баку, 1955

44281 Д. **Беспламенное сжигание газа в печах пищевой промышленности.** Оболенская О. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1955

44282 Д. **Влияние химического состава смазочных масел на их эксплуатационные свойства.** Самедова Ф. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. нефт. ин-т, М., 1956

44283 П. **Метод хранения природного, коксового и других метанистых газов.** Хассель (Verfahren zum Speichern von Erdgas, Kokereigas u dgl. methanreichen Gasen. Hassel Karl) [Julius Pintschr B. Q.]. Пат. ФРГ 903498, 8.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 37, 8486 (нем.)]

Предложен метод хранения (особенно для нужд автотранспорта) природного, коксового и других метанистых газов, по которому исходный газ нагнетается под давл. до 200 *ат* в емкость, заполненную пористой массой, содержащей в качестве р-рителя газа смесь сжиженных пропана и бутана. Н. К.

44284 П. **Разрушение нефтяных эмульсий** (Verfahren zum Brechen von Erdölemulsionen) [Anorgana]. Швейц. пат. 297024, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1180 (нем.)]

Нефтяные эмульсии разрушают путем обработки разб. водн. р-ром фосфатов алифатич. аминов, содержащих > 6 атомов C в молекуле, напр., фосфорнокислыми солями алифатич. аминов, обработанных окисью этилена. Б. Э.

44285 П. Парафины и их получение из нефтяных остатков (Hydrocarbon waxes and their preparation from petroleum distillation residues) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 709732, 2.06.54 [Fuel Abstrs, 1954, **16**, № 6, 92—93 (англ.)]

Для получения твердых парафинов с т-рой плавления ⩾ 82°, состоящих в основном из *н*-парафиновых (не менее чем на 75%) и изопарафиновых углеводородов, парафинистые нефтяные остатки растворяют при повышенной т-ре в депарафинирующем р-рителе, а затем охлаждают р-р до т-ры ⩾ 38° и выделяют из него выкристаллизовавшийся парафин. Е. П.

44286 П. Конверсия углеводородов с псевдоожиженным катализатором (Fluidized bed processes for the conversion of hydrocarbons) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 713977, 18.08.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 1, 59 (англ.)]

Патентуется способ непрерывного подвода тепла при эндотермич. процессе конверсии углеводородов (в виде пара или газа) в присутствии псевдоожиженного твердого катализатора в форме очень мелких частиц. Непрерывный нагрев катализатора, поступающего из зоны р-ции, осуществляется путем смешивания его в зоне смешения с попутным током твердого мелкораздробленного горячего теплоносителя, инертного в условиях зоны смешения. Затем катализатор полностью или частично отделяется от теплоносителя, и отделенная часть подается в зону р-ции; теплоноситель вновь нагревается в зоне подогрева. М. Щ.

44287 П. Способ и аппаратура для раздельного контактирования газовых потоков с пылевидным катализатором (Methods for contacting separate gaseous streams with a finely divided solid, and apparatus therefor) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 716242, 29.09.54 [Petroleum, 1955, **18**, № 3, 116 (англ.)]

Устройство реактора и регенератора для крекинга углеводородов с псевдоожиженным пылевидным катализатором отличается отсутствием задвижек для регулирования скорости движения катализатора и тем, что проникновение газов из реактора в регенератор и наоборот предотвращается с помощью U-образных запирающих стояков, расположенных ниже уровня ввода газов. Другой особенностью является прямоточное движение сырья и катализатора. Дана схема. В. Щ.

44288 П. Переработка нефтяных фракций (Refining of petroleum oils) [Standard Oil Development Co.]. Инд. пат. 48351, 05.53 [J. Scient. and Industr. Res., 1953, **12A**, № 7, 360 (англ.)]

Количество продуктов крекинга, поступающих из зоны крекинга на фракционирование, и кол-во газойля, подаваемого в зону крекинга, выражаются ур-нием: $F = [(0,037)T - 30,1]$ $C - 3,41T + 2793$. Н. В.

44289 П. Термическая обработка тяжелого нефтяного сырья (Thermal treatment of heavy hydrocarbon oils) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 157808, 12.08.54

Патентуется способ получения дистиллатных продуктов из тяжелого нефтяного сырья, подвергающегося термич. превращению в нисходящем потоке и одновременно фракционировке в многостадийном процессе. По крайней мере часть паров получаемого газойля циркулирует при помощи компрессора через нагревательное устройство, не подвергаясь существенному крекингу, и подается в реактор в противотоке и в прямом контакте с сырьем с целью поддержания нужной т-ры в зоне р-ции, а также для возмещения тепла, необходимого вследствие эндотермич. характера превращения, и обеспечения тепла на испарение. Е. П.

44290 П. Метод и устройство для транспортировки твердых частиц с помощью газов. А р д е р н (Verfahren und Vorrichtung zum Transport fester Teilchen mittels Gasen. A r d e r n D a v i d B e n j a m i n) [Houdry Process Corp.]. Пат. ФРГ 904174, 15.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 32, 7329 (нем.)]

Предложены метод и устройство для пневмотранспортировки твердых частиц катализатора (К), выходящих снизу реакционной зоны, напр., при каталитич. крекинге нефти; К разделяется на несколько потоков в вертикальных, концентрически расположенных трубах, верхние части которых расширены и выведены наружу. По этим трубам К с помощью транспортирующего газа подается в зону сепарации. Н. К.

44291 П. Способ приготовления катализаторов из кремнекислоты и окиси магния (Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren aus Kieselsäure und Magnesiumoxyd] [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 888091, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8264—8265 (нем.)]

Промытый гидрогель SiO_2 перемешивается с MgO и водой в шаровой, а затем в колл. мельницах, подвергается синерезису при 20—95° (напр., 2—12 час. при 50—90°), высушивается при 105—315° и активируется при ~ 675°. Вместо размалывания на мельницах можно готовить катализаторы смешением или пропиткой геля SiO_2 растворимой Mg-солью и осаждением гидрата. Полученные катализаторы крекинга обладают высокими активностью и паростойкостью. В. Щ.

44292 П. Регенерация катализаторов (Regenerating catalysts) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 161523, 17.03.55

В процессе реформинга лигроина в псевдоожиженном слое пылевидного Pt-содержащего катализатора отработанный катализатор выводят из реактора, отдувают увлеченные им газы и регенерируют в нескольких зонах при все повышающейся т-ре в противотоке регенерирующего газа. Регенерированный катализатор возвращается в реактор. Ю. Г.

44293 П. Алкилирование изопарафинов нафтенами. Ш н е й д е р (Alkylation of isoparaffins with naphthenes. S c h n e i d e r A b r a h a m) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2668865, 9.02.54

Патентуется процесс получения полиалкилциклогексана, который состоит во взаимодействии в жидкой фазе алкилзамещенного циклопентана с изопарафином, имеющим 4—6 атомов С и хотя бы один третичный атом Н в молекуле, в присутствии HF и олефина; в результате образуется полиалкилциклогексан с числом атомов С, равным сумме атомов С циклопентана, изопарафина и олефина, превращенного в парафин с тем же числом атомов С. Полиалкилциклогексан выделяется из реакционной смеси. Д. С.

44294 П. Парафин (Paraffin wax) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 156262, 13.05.54

Предложен процесс изомеризации парафина (П), по которому твердый П превращают в пары, которые в отсутствие жидкой фазы контактируют с H_2 (1 моль H_2 на 1 моль П) на Pt-катализаторе, осажденном на носителе, при 300—550°. Н. К.

44295 П. Фракционирование смеси углеводородов. Ф е т т е р л и (Verfahren zur Fraktionierung einer Mischung organischer Verbindungen. Fotterly Lloyd Cochrane) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschapij]. Пат. ФРГ 893945, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 646 (нем.)]

Исходная смесь, содержащая алифатич. углеводороды с прямой и разветвленной цепью, обрабатывается тиомочевиной или ее р-ром. Полученный кристаллич. комплекс отделяется, и из него путем нагревания выделяется одна из составных частей смеси. Б. Э.

44296 П. Отделение циклогексана от метилциклопентана кристаллизацией. С а й н с (Separation of cyclohexane from metylcyclopentane by crystalli-

zation. Cines Martin R.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2703818, 8.03.55

Предлагается процесс выделения циклогексана из смеси, состоящей в основном из метилциклопентана и циклогексана. Смесь концентрируется до бо́льшего молярного содержания циклопентана, охлаждается до т-ры ниже — 110°, но не более чем до —144° так, что образуются кристаллы α-циклогексана более чем 99%-ной чистоты; кристаллы отделяются от маточного р-ра. Приведена кривая зависимости состава смеси от т-ры. З. С.

44297 П. Обессеривание углеводородов (Desulphurisation of hydrocarbons) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd]. Австрал. пат. 158174, 26.08.54

Патентуется процесс гидрокаталитич. обессеривания нефтяного сырья, содержащего V и (или) Na, который состоит в контактировании сырья с бокситом при повышенных т-ре и давлении, в результате чего значительные кол-ва V и Na удерживаются бокситом. Обработанное сырье направляется затем в зону гидроочистки. Д. С.

44298 П. Обессеривание нефтяных фракций (Desulphurization of petroleum fractions) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 717012, 20.10.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 3, 68 (англ.)]

Обрабатываемая фракция и нафтены, содержащие шестичленные циклы, реагируют при 600—1000° в присутствии катализатора V_2O_5 на глиноземе в качестве носителя; при этом нафтены действуют как доноры водорода, который и вступает в р-цию с присутствующей S. З. С.

44299 П. Очистка нефтяных фракций (Removal of sulphur compounds from hydrocarbon oils) [Pure Oil Co.]. Англ. пат. 687841, 25.02.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 25, 5667 (нем.)]

Удаление S-содержащих соединений (меркаптанов) достигается с помощью щелочи, которую регенерируют O_2-содержащим газом, в присутствии 0,01—2% фракции высокоплавкой древесной смолы. Б. Э.

44300 П. Удаление ванадия и (или) натрия из нефти (Vanadium and/or sodium from petroleum) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd]. Австрал. пат. 161712, 161722, 17.03.55

Для снижения содержания V и (или) Na в сырой нефти или нефтепродукте, последние контактируются с материалом, состоящим, в основном, из окисей Ti и Al (пат. 161722) в присутствии H_2 при повышенных т-ре и давлении, причем V и (или) Na осаждаются на контактном материале. В качестве такового может быть применена фуллерова земля. (пат. 161712) Е. С.

44301 П. Предотвращение выделения кислого газа. Брукс, Мейсел (Suppression of acidic gas evolution. Brooks John W., Meisel Seymour L.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2675373, 13.04.54

Для предотвращения выделения H_2S из продукта, растворимого в масле и содержащего P и S и получаемого р-цией 4 молей пинена с 1 молем P_2S_5 при 100—160°, к продукту р-ции прибавляют ~ 0,5—20 вес.% коричного альдегида. Л. М.

44302 П. Стабилизация органических соединений. Ченисек (Stabilization of organic compounds. Chenicek Joseph A., [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2687962, 31.08.54

Предложен способ стабилизации органич. продуктов, подверженных порче при окислении, отличающийся тем, что к ним прибавляется ингибитор, представляющий собой N,N′-диоксифениламидин. М. Х.

44303 П. Метод получения высокомолекулярных алкилфенолов. Риф (Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen Alkylphenolen. Reif O. M.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. ФРГ 905612, 27.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5437 (нем.)]

Хлорированные (содержание хлора 12—14%) высокомолекулярные и высокоплавкие парафины расплавляются с фенолом в таком соотношении, чтобы на молекулу фенола приходилось 3—4 атома Cl. При т-ре ~66° к смеси прибавляется 3% $AlCl_3$ (по отношению к парафину), после чего т-ра постепенно поднимается до 177°. В интервале 121—177° скорость повышения т-ры 0,6° в 1 мин. Получен. продукт применяется как добавка, понижающая т-ру застывания минер. масел. Н. К.

44304 П. Светлый петролатум со стабильной окраской. Розман (Light stable petrolatum. Rozman George J.) [Ashland Oil Refininy Co.]. Пат. США 2707705, 3.05.55

Патентуется стабильный по окраске петролатум и способ стабилизации цвета светлоокрашенного петролатума путем прибавления менее 1% фурфуролазина (I). Кол-во I 0,1-0,001 вес.% (предпочтительно 0,01%) вполне достаточно для предупреждения изменения окраски петролатума под действием света. Е. П.

44305 П. Производство стабильного жидкого топлива. (Production of stable fuel oil) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 714625, 1.09.54 [Petroleum, 1955, **18**, № 2, 67 (англ.)]

Жидкое топливо представляет собой крекинг-продукт с небольшим кол-вом остатка от перегонки нефтяной фракции, полученной из сырья нафтенового основания, обработанной к-той и затем нейтрализованной; к смеси прибавлена также щел. или щел.-зем. металлич. соль алкилфенолсульфида. И. Р.

44306 П. Получение парафина, не содержащего масла, из остатков от переработки нефти и смолы. Крепелин, Штейнброхер (Verfahren zur Gewinnung ölfreien Paraffine aus Rückständen Mineralöl-und Teerverarbeitung. Kroepelin Hans, Steinbrecher Hans) [Braunschweigische Maschinenbauanstalt A.-G.]. Австрал. пат. 177494, 10.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10393 (нем.)]

Остатки от переработки нефти и смолы предварительно перегоняются или очищаются, после чего расплавленный продукт при сильном перемешивании вводится в охлажденный селективный р-ритель. При плавлении нагревание ведут до т-ры начинающегося разложения продукта. Б. Э.

44307 П. Основной нефтяной сульфонат щелочноземельного металла (Basic alkaline earth metal petroleum sulphonate) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 154099, 26.11.53

Предложен метод получения основного нефтяного сульфоната щел.-зем. металла последовательной обработкой р-ра нефтяного сульфоната щел. металла в нефтяной фракции солью щел.-зем. металла, а затем основным щел.-зем. соединением. Перед второй обработкой р-р промывается большим кол-вом воды. В. Щ.

44308 П. Получение битуминозных материалов, малочувствительных к температуре. Цербе (Verfahren zur Herstellung von wenig temperaturempfindlichen, bituminösen Stoffen. Zerbe Carl) [Deutsche Shell A.-G.]. Пат. ФРГ 889503, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4762 (нем.)]

Предлагается способ получения битуминозных материалов из нефтяных продуктов путем продувки в присутствии полимеризирующего катализатора, для чего они обрабатываются воздухом при добавке в качестве катализатора до 2% остатков, получаемых при синтезе углеводородов, альдегидов, кетонов, при дегидрировании, расщеплении, конденсации и полимеризации в присутствии $AlCl_3$. Р-ция может быть ускорена добавкой небольших кол-в Cl_2 или галоидоводородных к-т (I). Можно также предварительно вести продувку воздухом, а перед концом р-ции добавлять катализатор и далее обрабатывать в присутствии воздуха или без него, Cl_2 или I. Г. С

44309 П. Обработка адсорбентами углеводородов и других органических продуктов. Бюрде-Берто, Муратов (Procédé de traitement au moyen d'absorbants, de produits organiques divers et, en particulier d'hydrocarbures. Burdet-Berthod, Mouratoff) [Soc. An. d'Exploitations Pétrolières Antar et Raffineries Françaises de Pétrole de l'Atlantique (R. F. P. A.)]. Франц. пат. 1064233, 12.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 455 (франц.)]

Органич. продукты пропускают с целью обработки через слой адсорбента, которым они полностью или частично адсорбируются, а затем экстрагируются соответствующими р-рителями, которые удаляются далее из адсорбента. Г. М.

44310 П. Ацетилен и водород из природного газа. Сасаки (Acetylene and hydrogen from natural gas. Sasaki Kazuo). Япон. пат. 1480, 20.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 595 (англ.)]

Природный газ, содержащий 90% CH_4, обрабатывают при 1300° смесью, состоящей из 2 ч. Fe_2O_3 и Al_2O_3 (Fe : Al = 2 : 1) (—160 меш) и 0,2 ч. Al (—150 меш). В результате термитной р-ции т-ра возрастает до 1500° и при этом разлагается 30% CH_4. Материал затем нагревают до 2000° для разложения 90% CH_4, охлаждают до 450°, удаляют катализатор и получают газ состава (в об.%): C_2H_2 1,2; C_2H_4 1,6; H_2 83; CO 6,1; CH_4 4; $N_2$4. И. Ш.

44311 П. Электрохимический аппарат с движущимися электродами, погруженными в жидкую среду. Эдигер (Electrochemical apparatus incorporating mobile electrodes immersed in a liquid medium. Ediger W. von) [Technical Assets, Inc.] Англ. пат. 692504, 10.06.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 1, 9—101 (англ.)]

В аппарате для получения C_2H_2, газовой сажи и т. д. путём электрокрекинга жидких углеводородов электрич. разряд происходит в тонком слое рыхлых частиц С (образующих подвижные электроды), лежащем на поверхности, образованной из угольных стержней. Свободное движение частиц С ограничивается установленным над этой поверхностью навесом, состоящим из рамы, несущей жалюзи из наклонных реек. И. Е.

44312 П. Процесс обработки печной сажи с высоким pH. Сайнс (Process for treating high pH furnace-carbon black. Cines Martin R.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2682448, 29.06.54

Патентуется процесс окисления печной сажи с одновременной ее грануляцией. В зону грануляции подается печная сажа с pH от 9 до 10 и газ, содержащий 2,5—10 об.% свободного O_2; окисление и грануляцию проводят при 340—540° в течение времени, достаточного для снижения pH до 2,9—7. Приведена схема установки. И. Р.

44313 П. Способ производства ацетиленовой сажи. Паш, Вендландт, Кесс,Клеман (Verfahren zur Herstellung von Acetylenruß. Paasch Konrad, Wendlandt Rudolf, Kaess Franz, Kleemann Max), [Süddentsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 879881, 30.04.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 3, 119 (англ.)]

Предлагается охлаждение и транспортировку сажи, получаемой в реакционной камере, на пути между холодильником и сепаратором осуществлять с помощью потока газа. В. К.

44314 П. Способ зажигания газов, особенно ацетилена, для получения сажи. Паш, Клеман (Verfahren zum Zünden von Gasen, insbesondere Acetylen, zur Herstellung von Ruß. Paasch Konrad, Kleemann Max) [Süddeutsche Kalkstickstoff Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 879880, 30.04.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 3, 119 (англ.)]

Предлагается при произ-ве сажи зажигание газов производить с помощью открытого пламени, вводимого в реакционную трубку и удаляемого после воспламенения. И. Р.

44315 П. Процесс и аппаратура для производства сажи (Process and apparatus for carbon black manufacture) [Columbian Carbon Co.]. Англ. пат. 711312, 30.06.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, №10, 462 (англ.)]

Предложен аппарат для произ-ва печной сажи, отличающийся небольшим числом трубок, объединенных общими коллекторами; при приближении к стенке реакционной камеры трубки увеличиваются в диаметре и заканчиваются перфорированной пластинкой, позволяющей подавать в камеру сгорания струю углеводорода веерообразно. При такой конструкции значительно уменьшаются затруднения, связанные с распределением сырья и очисткой. И. Р.

44316 П. Метод регенерации промывной жидкости, после удаления ею загрязнений из ацетиленсодержащих газов. Цобель, Вейхерт, Веспизер (Verfahren zur Regenerierung von beim Entfernen von Verunreinigungen aus acetylenhaltigen Gasen anfallender Waschflüssigkeit. Zobel Friedrich, Weichert Kurt, Wespiser Franz) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 873885, 11.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 689 (нем.)]

Для регенерации промывной жидкости, применяющейся для очистки C_2H_2-содержащих газов, предлагается нагреть ее водяным паром, затем охладить и фильтрованием либо центрифугированием освободить от твердых примесей. Можно также обработанную водяным паром промывную жидкость смешать с водой, удалить твердые примеси и затем отделить от воды. Н. К.

44317 П. Метод каталитической конверсии метанистых газов. Гиллеспи (Method of catalytic reforming of a methane gas mixture. Gillespie Bruce G.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 503604, 8.06.54

Предложен метод конверсии метанистого газа с газом, основным компонентом которого являются CO_2, в присутствии катализатора (медь, нанесенная на активированный уголь) при т-рах ≤ 730° и продолжительности р-ции, достаточной для осуществления процесса. Продуктом процесса является смесь H_2 и CO в пропорции, соответствующей синтез-газу для получения углеводородов. Исходная смесь может содержать CO_2 и CH_4 в молярном соотношении, близком к 1, а конечный продукт может состоять из CO и H_2 в молярном соотношении также ~1. Н. К.

44318 П. Реагент для определения воды, получаемый из сульфированного пека. Ватабе, Хасегава (Water-detecting agent from sulfonated pitch. Watabe Isamu, Hasegawa Chuji) [Nippon Petroleum Oil Co.]. Япон. пат.4748, 21.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 11049—11050 (англ.)]

Сульфированный пек нагревают с горячей водой, водн. слой нейтрализуют $Ca(OH)_2$, р-р декантируют, прибавляют Na_2CO_3 или NH_4OH, выпаривают досуха и получают сульфонаты Na или NH_4. Спирт. р-р сульфоната наносят на палочку, которую затем высушивают. Присутствие и уровень воды в бочке или цистерне с минер. маслом определяют по растворению нерастворимого в масле реагента, нанесенного на палочку. Е. П.

44319 П. Синтез углеводородов и катализатор для него (Synthesis of hydrocarbons and catalysts therefor) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 710339, 9.06.54 [Fuel Abstrs, 1954, **16**, № 5, 77 (англ.)]

Для синтеза непредельных углеводородов из газовой смеси, содержащей CO, H_2 и существенные кол-ва N_2, предлагается применять Fe-катализатор, осажденный на активированном угле и промотированный щелоч

нометаллич. соединением. Процесс синтеза осуществляется в одну ступень, в псевдоожиженном слое мелкодробленного катализатора, при 230—345° и давл. 3,5—7,0*ати*. В. К.

44320 П. Способ производства синтетических продуктов из реакционных смесей, содержащих непредельные углеводороды, окись углерода и водород (Process for the production of synthetic products from reaction mixtures comprising unsaturated hydrocarbons, carbon monoxide and hydrogen) [Chemische Verwertungsges]. Англ. пат. 711696, 7.07.54 [Fuel Abstrs, 1954, **16**, № 6, 117 (англ.)]

Патентуется процесс формилирования моноолефинов с помощью газовой смеси, содержащей CO и H_2, в присутствии катализатора, содержащего сульфат Co и имеющего кислую р-цию вследствие добавки свободной к-ты. М. Щ.

44321 П. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода (Verfahren zur Durchführung der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff) [Braunkohle-Benzin A.-G.]. Пат. ФРГ 877298, 21.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 646 (нем.]

Метод синтеза углеводородов из CO и H_2 в две и более ступеней отличается тем, что для всех ступеней произведение конц-ии синтез-газа по CO и H_2 на время пребывания газа в ступени синтеза поддерживается постоянным. Е. С.

44322 П. Способ повышения общего выхода C_2- и более высокомолекулярных углеводородов в процессе превращения твердых топлив в углеводороды (Verfahren zur Erhöhung der Gesamtausbeute an C_2- und höheren Kohlenwasserstoffen Übbei der erführung von festen Brennstoffen in Kohlenwasserstoffe) [Ruhrchemie A.-G. und Lurgi Ges. für Wärmetechnik m. b. H.]. Австр. пат. 176279, 10.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 6, 1382—1390 (нем.)]

Чтобы повысить выхода углеводородов с 2 и более атомами C из полученной путем газификации топлива смеси CO и H_2, из последней отмывают образовавшуюся при этом CO_2, и после подогрева в теплообменнике до т-ры газификации подают CO_2 в зону газификации (лучше с 10—15% O_2). И. Ш.

44323 П. Способ отвода тепла, выделяющегося при гидрировании окиси углерода. Рёлен (Verfahren zur Abführung der bei Kohlenoxydhydrierung entstehenden Wärmemengen. Roelen Otto) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 885699, 6.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 50, 11586 (нем.)]

Тепло, выделяющееся при гидрировании CO, отводится путем косвенного теплообмена с помощью циркулирующей синтетич. (выкипающей в пределах 200—320°) фракции, которая передает тепло, напр., паровому котлу. Применяемые в качестве охлаждающей жидкости (ОЖ) углеводороды непрерывно или периодически заменяются вновь полученными синтетич. продуктами и возвращаются в цикл синтеза. Благодаря этому снижается осмоление ОЖ и не требуется отделять зону синтеза от зоны охлаждения газонепроницаемой перегородкой. Колонна синтеза, работающая при 230°, использует в цикле охлаждения 4,1 *т* дизельного топлива (ДТ) и производит в сутки 2 *т* жидких продуктов, содержащих 30% ДТ, 10% которых (60 *кг* в сутки) передается в цикл охлаждения; след., общий запас ОЖ, циркулирующей в колонне, обновляется через 70 дней. Б. Э.

44324 П. Авиационное топливо (Aviation fuel) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 716009, 22.09.54 [Petroleum, 1955, **18**, № 3, 116 (англ.)]

Предложено улучшенное авиационное топливо, содержащее следующие углеводородные компоненты; 2—10% простых разветвленных алкилэфиров, включающих диизопропиловый эфир, и 2—22% ароматич. углеводородов C_6 — C_9. З. С.

44325 П. Нефтяное топливо для реактивных двигателей (Firing oilfired eqipment) [British Thomson-Houston Co., Ltd.] Англ. пат. 697101, 16.09.53

К топливу, содержащему V, добавляется смесь, состоящая из окисей Ti, Al и Si или образующая их при сжигании, благодаря чему зола топлива плавится >650°. Окиси Al и Si могут быть введены в виде силиката алюминия. Наиболее желательной добавкой является зональная угольная пыль. Отношение добавляемой смеси к золе топлива от 0,5 : 1 до 1,5 : 1. Е. С.

44326 П. Бензины (Gasoline fuels) [N. V de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 717727, 3.11.54 [Petroleum, 1955, **18**, № 4, 156 (англ.)]

Патентуется композиция, состоящая из бензина, содержащего тетраэтилсвинец, растворимого в бензине, не содержащего галоида, органич. соединения, напр., хаульмугровой или олеиновой к-ты, в кол-ве 0,3—3,0 от теоретич., считая на антидетонатор, а также галоидсодержащего выносителя, в кол-ве 0,75—1,5 от теоретич., тоже считая на антидетонатор. З. С.

44327 П. Способ депарафинизации минеральных масел. Сакра (Procédé de déparaffinage de l'huile minérale. Sacra Charles F.) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1056985, 4.03.54 [Chimica, 1954, **30**, № 10, 339 (итал.)]

Охлаждают жидкую смесь парафинистого минер. масла и депарафинирующего р-рителя, представляющего собой жидкую смесь кислородсодержащего полярного органич. в-ва и углеводорода, газообразного при нормальных условиях и легко сжижаемого (пропана). Выделившийся твердый парафин отделяют. Е. П.

44328 П. Способ получения смазочного масла. Дирикс, Кригиш (Verfahren zur Gewinnung von Schmieröl. Dierichs Alfed, Kriegisch Rudolf). Пат. ГДР 7900, 14.08.54

Смесь углеводородов, содержащая твердые парафины, обрабатывается р-рителем, представляющим собой спирт с 3—4 атомами C, к которому прибавлено 1—25% ароматич. углеводородов. Метод заключается в том, что после обычной экстракции низкозастывающих масел при низких т-рах, преимущественно ниже —10°, проводится экстрагирование при более высокой т-ре (~0°) р-рителем того же состава. Б. Э.

44329 П. Разделение масел с помощью дистилляции. Трамм (Verfahren zur destillativen Aufbereitung von Ölen. Tramm Heinrich) [C. Otto and Co., G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 902292, 21.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 34, 7787 (нем.)]

Из полимеризованного масла, введенного в колонну, получают на дне ее пекообразный остаток, а сверху пары масла. Часть последних повторно нагревается в трубчатой печи до такой т-ры, чтобы их смесь с полимеризованным маслом имела т-ру, необходимую для дистилляции в колонне. Б. Э.

44330 П. Добавки к смазочным маслам. Попкин (Produits d'addition aux huilles lubrifiantes. Popkin Alexander H.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1065388, 24.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 456 (франц.)]

Способ получения добавок к смазочным маслам сополимеризацией сложного эфира α, β-ненасыщ. многоосновной карбоновой к-ты, или ее ангидрида, с низкомолекулярным виниловым соединением в присутствии перекисного катализатора и 0,02—5 вес.%, считая на мономер, сильной к-ты в качестве агента, видоизменяющего сополимеризацию. В. Щ.

44331 П. Получение и состав присадки к смазочным маслам. Бреннан, Вильямс Method of preparing a lubricating oil additive and the lubricating oil additive resulting from said method. Bren-

XUM

man E. W., William N. A.) [Pure Oil Co.]. Англ. пат. 717039, 20.10.54 [Fuel Abstrs, 1955, 17, № 3, 72 (англ.)]

Моющая присадка получается путем р-ции металлич. соли жирной к-ты с сульфидом фосфора, с последующей нейтр-цией полученного продукта металлич. основанием. Весовой процент металла в нейтрализованном продукте существенно больше, чем в соли. З. С.

44332 П. Многофункциональные присадки к маслам (Multifunctional lubricant additives) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 698013, 7.10.53 [Fuel Abstrs, 1954, 15, № 5, 60 (англ.)]

Предложен процесс этерификации поливиниловых спиртов производными алифатич. к-т с длинными цепями для получения сложных поливиниловых эфиров, понижающих т-ру застывания и улучшающих индекс вязкости. В. Щ.

44333 П. Способ получения добавок к смазочным маслам. Энгель, Зимон (Verfahren zur Herstellung von Schmierölverbesserungsmitteln. Engel Hans, Simon Walter) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 896349, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 27, 6142 (нем.)]

Предложен способ получения добавок действием 1 моля P_2S_5 на 8 (лучше 10—20 молей) алкилфенолов, в которых несколько алфилфенольных радикалов связаны между собой промежуточными мостиковыми группами, напр. изобутил-, изогептилфенолсульфид или парафиналкилфенолдисульфид. В продукт р-ции вводят многоатомные металлы, особенно щел.-зем. и Zn. В. Щ.

44334 П. Добавки против вспенивания смазочных масел. Китлсон (Agent antimousse pour huiles lubrifiantes. Kittleson Allen R.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1042447, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 43, 9907—9908 (нем.)]

Добавки состоят из продуктов р-ции многоатомных спиртов (глицерин, гликоль, пентаэритрит, сорбит) с диаминодиалкоксисиланами. Напр., 115 *г* ди-(трет.-бутокси-)-диаминосилана энергично реагирует с 31 *г* безводн. этиленгликоля. По окончании р-ции отфильтровывают образовавшийся продукт, который может применяться в качестве добавки без дополнительной обработки, либо после нагревания 6 час. при 80—90° В. Щ.

44335 П. Применение малеиново-винилового сополимера как добавки к смазочным маслам. Бартлетт (Maleinoid-vinyl copolymer and its use in lubricants. Bartlett Jeffrey H.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2694685 16.11.54

Патентуется композиция, состоящая из смазочного масла и небольшого кол-ва депрессора, представляющего собой растворимый в масле сополимер винилового эфира жирной к-ты с 2—18 атомами С и диалкилмалеината, в котором каждая алкильная группа имеет 10—18 атомов С. Д. С.

44336 П. Способ получения смазочных масел и топлив для подводных боевых средств. Хёпфнер, Лир (Verfahren zur Herstellung von Schmier- und Treibölen für Unterseekampfmittel. Höpfner Konrad, Liehr Bodo) [Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 879444, 11.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 27, 6142 (нем.)]

Патентуется способ получения смазочных масел и топлив для подводных боевых средств, способных, попадая в морскую воду, не оставлять масляных пятен на ее поверхности, благодаря наличию в них эмульгаторов. В качестве последних пригодны четвертичные N-соединения, напр. хлорид додецилтриэтиламмония, сернокислые эфиры высших спиртов и продукты р-ции окиси этилена с олеиловым спиртом. Можно также добавлять р-рители и красители. Д. С.

44337 П. Получение изоляционного масла. Потт, Мак-Лейн (Process for preparing insulating oil composition. Pott Anthony Fred Doran, McLean Donald Henry) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2688597, 7.09.54

Получение изоляционного масла с высокими изолирующими свойствами отличается тем, что масло сначала обрабатывают 2,6-ди-третичным бутил-4-метилфенолом в кол-ве 0,05—2%, а затем контактируют с тонкоизмельченным твердым адсорбентом при 50—250° и фильтруют. С. П.

44338 П. Низкотемпературная смазочная композиция. Эколс (Low-temperature lubricating composition. Echols Leonard Sidney) [Shell Development Co.]. Пат. США 2688001, 31.08.54

Предложен состав беззольного низкотемпературного смазочного материала из минер масла, 1,5—3,5% моноолеата глицерина, 0,3—0,5% лецитина и 0,2—1% соединения, представляющего собой 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, 2,4-диметил-6-*трет*-бутилтиофенол, 2,4,6-*трет*-бутилфенол, 2,2′-метилен-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол). В. Щ.

44339 П. Смазочная композиция, представляющая смесь парафинистого минерального масла, поли-1,2-окси-пропиленгликоля и тетра (парафин)-алкилфенола, ацилированного хлорангидридом фталевой кислоты. Бенойт (Lubricant composition comprising a mixture of waxy mineral oil, poly-1,2-oxypropyleneglycol and a phthalyl chloride acylated tetraparaffin-alkylated phenol. Benoit George J., Jr), Пат. США 2691634, 12.10.54

Предлагается смазочная композиция, содержащая смесь парафинистого минер. масла с поли-1,2-оксипропиленгликолем в соотношении: 25—75 об.% минер. масла и 75—25 об.% гликоля. К смеси прибавляется 2—3 вес.% ацилированного хлорангидридом фталевой к-ты тетраалкил-(парафин)-фенола. М. Х.

44340 П. Смазочные композиции. Порт, О'Брайен, Суэрн (Lubricating oil compositions. Port William S., O'Brien James W., Swern Daniel) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2671760, 9.03.54

Смазочная композиция с улучшенным индексом вязкости состоит из смазочного масла, к которому добавлен линейный гетерополимер с мол. в. 5000—100 000, полученный путем полимеризации смеси мономерных винилацетата и винилпальмитата. Е. П.

44341 П. Смазочная композиция. Прайзман, Рей, Берджесс (Lubricating oil composition. Prizeman A., Rae N. S., Burgess B. M.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 709903, 2.06.54 [Fuel Abstrs, 1 55, 17, № 1, 64 (англ.)]

Смазочная композиция состоит из минер. масла, содержащего < 1 вес.% (лучше ~ 0,05%) растворимого в масле алифатич. неполного сложного эфира многоатомного спирта и 1—5 вес.% (лучше 1,5—2,5%) моющей присадки, являющейся металлич. (щел.-зем.) производным алкилфенолсульфида или сульфированного алкилфенола. Г. М.

44342 П. Композиция смазочного масла. Доринсон (Lubricating oil composition. Dorinson Amogs) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2694046, 9.11.54

Патентуется смазочная композиция, состоящая из минер. масла и 0,5—4 вес.% продукта, полученного при 60—70° взаимодействием 45 ч. S_2Cl_2 со смесью, состоящей из ~ 100 ч. α—пинена и ~ 100 ч. олеиновой кислоты. Д. С.

44343 П. Стабилизация минеральных смазочных масел (Stabilization of mineral lubricating oils) [Stan-

dard Française des Petroles]. Англ. пат. 716979, 20.10.54 [Petroleum, 1955, **18**, № 4, 156 (англ.)]

К стабилизируемому минер. смазочному маслу добавляют до 1 об.% другого более высококипящего масла, полученного деасфальтизацией остатка от перегонки нефти. З. С.

44344 П. Композиция, содержащая силиконовое масло и этерифицированную с поверхности двуокись кремния. **А й л е р** (Composition containing surfase-esterified siliceous solid and silicone oil. I l e r R a l p h K.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2705700, 5.04.55

Композиция содержит силиконовое масло и загуститель— тонкодисперсную SiO_2, имеющую на поверхности частиц химически связанные с ней группы — OR (R — углеводородный радикал с 2—18 атомами С, причем атом С, связанный с атомом О, соединен также с атомом Н). Загуститель обладает органофильными свойствами, в смеси бутанола и воды смачивается преимущественно бутанолом и имеет уд. поверхность 1—900 *м²/г*. Кол-во масла составляет $\geqslant$ 1 вес. ч. на 100 вес. ч. загустителя с уд. поверхностью 100 *м²/г*. Кол-во загустителя берется таким, чтобы повысить вязкость композиции. А. Ж.

44345 П. Смазочное средство. И м х а у з е н, И м х а у з е н (Schmiermittel. I m h a u s e n A r t h u r, I m h a u s e n K a r l-H e i n z) [Märkische Seifen-Industrie o. H. G., Dr., Karl — Heinz Imhausen]. Пат. ФРГ 903497, 8.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 34, 7795 (нем.)]

Смазочное масло состоит из смеси продуктов р-ции оксиалкиламинов с жирными или нафтеновыми к-тами ($\geqslant$ 20% в смеси) и большого кол-ва спиртов, сложных эфиров или кетонов с т. воспл. $>$ 70°, растворимых в указанных продуктах р-ции. Напр., 70 *г* мыла триэтаноламина (I) и алифатич. к-ты C_8 — C_{12} (полученной окислением парафина), 0,3% свободного I и 55 *г* нонилового спирта дают смазочное масло с т. воспл. 119°, вязкостью 166 *сст*, т. помутнения — 15°. В. Щ.

44346 П. Смазочные композиции (Lubricating grease compositions) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 717209, 20.10.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 3, 70 (англ.)]

Патентуются композиции консистентных смазок, предназначенные для работы при высоких т-рах. Смазка готовится загущением смазочного масла комплексом, состоящим из мыла высокомолекулярной насыщ. жирной к-ты C_{12} — C_{22} в кол-ве 5—20 вес.% (предпочтительно 8—20%) и соли дикарбоновой к-ты с мол. в. 145—155 или смеси дикарбоновых к-т, имеющей тот же мол. вес, в кол-ве 1—8 вес.% (предпочтительно, 2—6%). З. С.

44347 П. Смазки для фрикционных передач (Lubricating and wear-reducing fluids for friction drive transmission systems) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 691073, 6.05.53 [Petroleum, 1953, **16**, № 11, 342 (англ.)]

Основой фрикционной смазки является фракция трет. алкилированных нафтенов, имеющих 1—4 алкильные группы в молекуле и индекс вязкости 50—400, которая в пределах 200—500° при нормальном давлении выкипает не менее, чем на 90%. К основе добавляют минер. масла (напр., трансформаторное масло), арильные эфиры фосфорной к-ты (напр., трикрезилфосфат) и антиокислительную присадку (напр., третичный алкилфенол-2,6-дитрет. бутил-*n*-крезол). В. С.

44348 П. Консистентная смазка. Р у д е л ь, М о р у е й (Lubricating grease composition. R u d e l H a r r y W., M o r w a y A r n o l d J.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 504340, 13.07.54

Патентуется консистентная смазка, состоящая в основном из минер. масла, содержащего 20—40% Na-мыла из сурепного масла, значительное кол-во глицерина, 0,25—2% свободного NaOH, 0,1—2% фенил-α-нафтиламина и 0,1—1% дибензоилацетоналкилендиамина (алкилен может быть этиленом или пропиленом). По другому варианту патента смазка содержит ~0,35% свободного NaOH, 0,5—1% фенил-α-нафтиламина и 0,1—0,5% дибензоилацетонэтилен- (или пропилен)-диамина. Е. П.

44349 П. Изготовление консистентной смазки (Preparation of lubricating greases) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 694412, 22.07.53 [Petroleum, 1954, **17**, № 5, 182 (англ.)]

Консистентная смазка состоит из смазочного масла и водостойкой глины, обработанной поверхностноактивным в-вом (катионным), напр. солью амина. Глина диспергируется в масле в присутствии полярного органич. в-ва с т. кип.$<$ 150°, имеющего определенную диэлектрич. постоянную, напр. изопропилового спирта или нитропроизводного углеводорода (нитробензола). Е. П.

44350 П. Смазки (Greases) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 154698, 21.01.54

Способ получения консистентных смазок состоит во введении в жидкое масло неорганич. колл. загустителя (2—30% от веса смазки) вместе с олеофильным поверхностноактивным агентом (10—100% от веса загустителя). После обезвоживания смазки подвергают механич. обработке для улучшения качества. В. С.

44351 П. Способ получения водостойкой и консистентной смазки. В е й е, Ш в е й т ц е р (Verfahren zur Herstellung wasserunempfindlicher Starrschmiermittel. W e i h e A d o l f, S c h w e i t z e r O t t o) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 898062, 26.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4072 (нем.)]

Смешивают ~ 90 ч. жидкого минер. смазочного масла и ~ 10 ч. высокодисперсных окисей или гидроокисей (I), гидрофобируя их с 2 ч. изоцианата путем непосредственного добавления или воздействия на I в парообразном состоянии. П р и м е р ы I: из $SiCl_4$ в паровой фазе полученные окислы SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 или их гидраты. Б. Э.

44352 П. Консистентная смазка (Grease composition) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 159867, 2.12.54

Патентуется консистентная смазка, состоящая из смазочного масла с добавкой (для придания требуемой консистенции) мыла или смеси мыла в качестве желатинирующего агента и $Mg(OH)_2$ в кол-ве 1,2 вес.% (считая на все мыло). Е. П.

44353 П. Непрерывный процесс и аппаратура для изготовления консистентных смазок (Continuous process and apparatus for making lubricating greases) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 713209, 4.08.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2919, 696 (англ.)]

Метод изготовления мыльно-неорганич. смазок заключается в смешении готовой мыльной основы с тонкодисперсным неорганич. загустителем (сажа, бентонитовая глина, силикагель) в спец. мельнице. Для получения смазок могут использоваться нефтяные масла, полисилоксаны, сложные эфиры или гликоли. В. С.

44354 П. Метод смазки металлических поверхностей. В у г (Method of lubricating a metal surface. W o o g P a u l) [Compagnie Française de Raffinage, Soc. An.]. Пат. США 2673818, 30.03.54

Трущиеся металлич. поверхности предварительно покрываются очень тонким сплошным слоем стеарата Ba, Pb или Zn путем их натирания сухим порошком соответствующего соединения. После этого осуществляется обычная смазка узла трения жидкими маслами. В. С.

44355 П. Способ получения эмульсий смазочных масел. Гизер (Verfahren zur Herstellung von Schmierölemulsionen. Gieser Franz) [Henkel and Cie, G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 871047, 19.03.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9201 (нем.)]

Магниевые соли алифатич. к-т, содержащих ⩾ 16 атомов С и полученных окислением парафиновых углеводородов O_2 или O_2-содержащим газом, растворяются в кол-ве до 5 вес. % в минер. масле и полученные р-ры разбавляются 0,5—2-кратными объемами воды. Б. Э.

44356 П. Метод получения эфироподобных продуктов конденсации. Рёссиг, Цорн (Verfahren zur Herstellung esterartiger Kondensationserzeugnisse. Rössig Lisa, Zorn Hermann) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 902381, 21.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 25, 5669 (нем.)]

Эфироподобные продукты конденсации, применяемые в качестве масел при сверлении и резании, получаются р-цией галоидоангидридов алифатич. сульфоновых к-т со сложными эфирами гликоля. Напр., изонониловый эфир пентадекансульфамида уксусной к-ты получается из пентадекансульфонилхлорида и сложного эфира гликоколя со смесью спиртов, получаемых из CO, H_2 и диизобутилена. В. Щ.

44357 П. Растворимое масло, применяемое при резании (Huile de coupe soluble) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1070650, 3.08.54 (Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1194 (франц.)]

Предлагаемая композиция состоит в основном из минер. масла и присадки, составленной из 1—2 вес. ч. растворимого в маслах сульфоната, 1—2 вес. ч. жирного сульфированного масла с 6—20 вес.% S, и незначительного кол-ва неполного эфира алифатич. к-ты и многоатомного спирта. Г. М.

44358 П. Усовершенствование смазочных и уплотнительных материалов. Винсент (Perfectionnements aus produits de lubrification et/ou d'étanchéité. Vincent Russel B. S.) [British Dielectric Research Ltd]. Франц. пат. 1036435, 8.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 34, 7752 (нем.)]

Патентуется смазочный водо- и газонепроницаемый материал. Порошок политетрафторэтилена (с диаметром частиц 0,5—1 *мм*) при 330—400° рыхло накладывают и подвергают спеканию, прессуют в форме и снова спекают. Пористый материал впитывает в себя смазочные масла как содержащие, так и не содержащие полиизобутилены или силиконовые масла, оставаясь при этом твердым. Можно также пропитывать смазочными материалами волокнистый политетрафторэтилен, причем получают полутвердый мастикоподобный продукт. Описанные материалы применяют для прокладок, подшипников, вкладышей и в высокочастотной аппаратуре. Е. П.

44359 П. Гидравлическая жидкость. Эспозито (Hydraulic fluid composition. Esposito V.) [Hollingshead Corp. R. M.]. Англ. пат. 703877, 10.02.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 7, ii 4 (англ.)]

Гидравлическая жидкость представляет собой смесь 40—50 вес. ч. этилен- или пропиленгликоля, 30—40 ч. воды и ~10—20 ч. продукта взаимодействия окиси этилена или пропилена (14—18 молей) с талловым маслом (1 моль) при 350—450° и 140—210 *атм*. Может применяться для передачи давлений в замкнутых системах, напр., вспомогательных гидравлич. механизмах и тормозных системах самолетов. В. Щ.

44360 П. Очищенные минеральные смазочные масла. (Refined, mineral lubricating oils) [Johnson A. and Co.]. Англ. пат. 717131, 20.10.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 3, 72 (англ.)]

Патентуется способ предотвращения помутнения смазочных масел из-за осаждения твердых парафинов, заключающийся в том, что к маслу добавляют небольшие кол-ва высокомолекулярных полярных в-в смолистого характера, полученных экстрагированием горного воска ароматич. углеводородами. З. С.

44361 П. Очистка смазочных масел адсорбирующими глинами (Treating of lubricating oils with absorptive clays) [Esso Standard Soc. An. Francaise]. Англ. пат. 716586, 6.10.54 [Petroleum, 1955, **18**, № 3, 116 (англ.)]

Минеральное смазочное масло подвергается контактной обработке глиной, после чего содержащая масло глина отделяется и контактируется с другим маслом, имеющим более высокие т-ры выкипания, чем первое. Затем первое масло отгоняется от полученной массы, а второе извлекается из глины. З. С.

См. также: 42515, 42721, 42869, 42998, 43465, 43574, 43575, 43662, 43709, 43998, 44613, 44614, 44794, 44795, 44840, 45269, 45548, 45550, 45582, 45583, 45613—45616, 45640, 45651, 45655, 45660, 45661, 45668, 45669, 45680—45683, 45685, 45686, 45708, 45709, 45738, 45739, 45741, 45746—45748, 45753, 45754, 45779, 45805, 45811, 45839—45841, 45842, 45847

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

44362. Производство силиконов в Англии. Нагар (Silicones now being produced in Britain. Nagar P. S.), Brit. Rayon and Silk J., 1954, **31**, № 366, 45—48 (англ.)

Обзор свойств, способов произ-ва и областей применения силиконов. Приведены торговые марки силиконов. П. Ч.

44363. Получение высших спиртов. Филипеску, Мэнишор (Prepararea alcoolilor superiori. Filipescu Miltiade, Mânisor Elena), Rev. chim., 1953, 4, № 9, 9—12 (рум.)

Испытан в лабор. условиях метод получения высших спиртов (I) восстановлением соответствующих сложных эфиров (II), при нормальном давлении, натрием в присутствии спирта (III). Восстановление II и гидролиз полученных алкоголятов проведены в сосуде, с обратным холодильником в присутствии р-рителя. Р-ция Буво-Бланка протекает с высоким выходом I только при правильном подборе взятого для восстановления исходного II, р-рителя, т-ры и III. В качестве р-рителя использованы ароматич. углеводороды, толуол, ксилол и более тяжелые фракции, выкипающие в интервале 165—180°, в качестве III — циклогексанол, метилциклогексанол, смесь амилового и изоамилового спиртов. Получены олеиновый, ундециленовый и цетиловый спирты из этиловых эфиров соответствующих к-т, в присутствии ксилола и метилциклогексанола с выходом 89,8—92,5%. Выход спирта из метилового эфира олеиновой к-ты составил только 79,2%. С другими II и р-рителями получены более низкие выхода I. Р-рители и II легко регенерируются с хорошими выходами. Безопасность проведения опытов обеспечивалась нагреванием на масляной бане, применением металлич. обратного холодильника и непрерывным пропусканием N_2 через реакционный сосуд. Г. М.

44364. Производные окиси пропилена. III (Продолжение). Простые и сложные эфиры пропиленгликоля. Полипропиленгликоли, их простые и сложные эфиры. IV. Галоидопроизводные. V. Азотистые производные. Бижон (Les dérivés de l'oxyde de propylène. III. (Suite) Ethers et esters de propylène glycol.— Polypropylène glycols, leurs ethers et leurs esters. IV. Les dérivés halogènes. V. Les dérivés azotes de l'oxyde de propylène. Bigeon J.), Ind. chim., 1953, **40**, № 435, 281—286 (франц.)

III. Простые и сложные эфиры пропиленгликоля. Полипропиленгликоли, их простые и сложные эфиры. Циклич. диомеры пропиленгликоля, 2,6-диметилдиоксан, $\overline{O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2}$ и 2,5-диметилдиоксан, $\overline{O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2}$ (I) получают полимеризацией окиси пропилена в безводн. условиях, т-ра кипения их смеси 115—117°/745 *мм*. I может быть получен в чистом виде: т. кип. 120—121°, n_D^{20} 1,4169, d_4^{20} 0,9244. Приводятся свойства димера, тримера, тетрамера, пентамера и гексамера.

IV. Галоидопроизводные. Обзор галоидопроизводных окиси пропилена, включающий сведения о свойствах, методах получения и применении следующих соединений: 1-хлорпропанола-2,1,2-дихлорпропана, дихлоризопропилового эфира $O[CH(CH_3)CH_2\cdot Cl]_2$.

V. Азотистые производные Моноизопропаноламин, $NH_2 — CH_2 — CHOH — CH_3$, диизопропаноламин $NH(CH_2CHOH — CH_3)_2$, триизопропаноламин $N(CH_2CHOHCH_3)_3$, 3-аминопропанол-1, $OHCH_2CH_2$-CH_2NH_2. Часть II см. РЖХим, 1955, 14990. Б. М

44365. Непрерывная этерификация лимонной и аконитовой кислот. Канапари, Брунис (Continuous esterification of citric and aconitic acids. Canapary Robert C., Bruins Paul F.), Industr. and Engng. Chem., 1955, **47**, № 4, 797—800 (англ.)

Разработан непрерывный способ получения трибутилового и тригексилового эфиров лимонной (I) и трибутилового эфира аконитовой (II) к-т путем этерификации I и II бутиловым и гексиловым спиртами. I или II добавляли к спирту и туда же вводили H_2SO_4, конц-ия которой в смеси составляла ~7,5%. Смесь нагревали до 50° в течение 30 мин. для растворения к-ты, причем этерификация протекала на 33%, затем смесь вводили в предварительно подогретый реактор, в котором давление достигало 17,5 *атм*. После каждого прохода вводили свежий спирт с тем, чтобы мол. соотношение спирт: к-та составляло бы все время 12:1. Р-ция проходила за 6 проходов при т-ре 150—200° и длительности контактирования 2—3 мин., конверсия при этом достигала 99%. Преимуществом непрерывного процесса является сокращение длительности р-ции и улучшение качества полученных эфиров. Приведена схема установки. Н. С.

44366. Окисление циклогексана в адипиновую кислоту двуокисью азота. Хут, Коби (Oxidation of cyclohexane to adipic acid with nitrogen dioxide. Hoot William F., Kobe Kenneth A.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, №4 782—785(англ.)

Адипиновая к-та (I) получена окислением циклогексана при помощи NO_2. Лучший выход I (при 50° и 43-часовом нагревании) составляет 98%. С повышением т-ры выход I падает. Н. С.

44367. Окисление циклогексана в паровой фазе воздухом. Хут, Коби (Vapor-phase air oxidation of cyclohexane. Hoot William F., Kobe Kenneth A.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 4, 776—781 (англ.)

Окисление паров циклогексана (I) воздухом (II) осуществлялось путем предварительного пропускания отдельных потоков I и II через подогреватели с последующим смешением реагирующих компонентов. Приведена схема установки. Изучалось влияние различных факторов на состав образующихся продуктов. В отсутствие катализаторов главными продуктами р-ции являются альдегиды. При 360° макс. выход формальдегида (при продолжительности р-ции 1,7 сек. и соотношении 3 моля II : 1 моль I) составил, 1,4 моля на 1 моль I. В продуктах р-ции обнаружены, кроме того, ацетальдегид, акролеин, валериановый альдегид и циклогексанон. При повышении т-ры до 500° наблюдалось сгорание и крекинг I. Над металлами и окислами металлов окисление доходило до образования CO_2 и H_2O без промежуточного образования вышеупомянутых продуктов. Н. С.

44368. Непрерывное каталитическое гидрохлорирование стирола. Монтгомери (The continuous catalytic hydrochlorination of styrene. Montgomery R. S.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, №5, 239—242 (англ.)

Изучен способ непрерывного гидрохлорирования стирола в присутствии неорганич. (восстановленная Cu, соли Cu и Cu на силикагеле, причем куски последнего служили насадкой реакционной колонны) и органич. (глицерин, этиленгликоль, метанол, этанол, изобутанол, 1-метоксипропанол-2, этилацетат, CH_3COOH, ацетон, CH_2O, дихлорэтан) катализаторов; органич. катализаторы вводились в жидкость, питающую реакционную насадочную колонну. Найдено, что наибольшее увеличение скорости образования α-хлорэтилбензола имеет место при применении восстановленной Cu и солей Cu; из органич. катализаторов наиболее эффективен CH_3OH в конц-ии $> 2\%$ М. К.

44369. Промышленные синтезы фенола. Шервуд (Technische phenolsynthesen. Sherwood P. W.), Erdöl und Kohle, 1954, **7**, № 6, 362—366 (нем.)

Обзор методов получения фенола. В. З.

44370. Мононитрование *о*- и *п*-нитротолуола. Коби, Скиннер, Приндл (Mononitration of *o*- and *p*-nitrotoluene. Kobe Kenneth A., Skinner Charles G., Prindle Hershel B.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 4, 785—789 (англ.)

Разработаны оптимальные условия получения динитротолуолов (I) нитрованием *о*-нитро-(II) и *п*-нитротолуола (III) теоретич. кол-вом HNO_3. На 200 *г* мононитротолуола при нитровании берут 250—350 *г* H_2SO_4 (90%-ной) (для II) и 350 *г* (для III); т-ра 50° (для II) и 65° (для III); длительность р-ции 15 мин. (и еще 20 мин. после добавления всей HNO_3). H_2SO_4 равномерно распределялась между загружаемой нитрующей смесью и содержимым колбы с исходным продуктом. Обогрев паром через змеевики; мешалка 4000 об/мин. Выход I из III 98, из II 100%. Тринитротолуол в этих уловиях образуется лишь в незначительных кол-вах. Н. С.

44371. Получение 4-оксикумарина. Ионеску, Селмичиу, Никулеску, Гостя, Леовяну (Prepararea 4-oxicumarinei. Ionescu C. N., Selmiciu I., Niculescu V., Gostea T., Leoveanu O.), Studii şi cercetări chim., 1954, **2**, № 3—4, 191—194 (рум.; рез. русс., франц.)

Разработан полузаводской способ получения 4-оксикумарина (I) из метилсалицилата (II). II ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в метиловый эфир ацетилсалициловой к-ты (III), который при обработке Na в парафине циклизуется в I. К 9,34 *кг* II и 70 *г* конц. H_2SO_4 прибавляют 9,34 *кг* $(CH_3CO)_2O$, перемешивают 1,5 часа и выливают в 33 *л* воды. Через 6 час. III отфильтровывают и высушивают при $< 30°$. К 14,5 *л* парафина при 240° и перемешивании (170 об/мин.) в токе N_2 прибавляют 1,324 *кг* Na (кусками по 1—2 *г*), приливают в течение 2 час. нагретую до 60° смесь 11,12 *кг* III и 3,5 *л* парафина, перемешивают еще 1,75 часа при 245—250° и охлаждают до 100°. Осадок отфильтровывают, промывают бензином и непрореагировавший Na разлагают CH_3OH. Суспензию выливают в 56 *л* воды (60—70°) и осаждают смолу при pH 5—6 1,53 *кг* конц. H_2SO_4 в 3,2 *л* воды. Р-р кипятят с 1,4 *кг* активированного угля, фильтруют при 20° и подкисляют 1,31 *кг* конц. H_2SO_4 в 4 *л* воды

до pH 2; через 30 мин. I отфильтровывают и высушивают при 70°. Из отработанного активированного угля при кипячении в 2 *л* воды получают дополнительное кол-во I. Выход I 2 *кг*. М. К.

44372. Каталитическое окисление *о*-ксилола. Активность плавленых ванадиевых катализаторов. Гулати, Бхаттачария (Catalytic oxidation of ortho-xylene: activity of fused vanadium catalysts. Gulati I. B., Bhattacharyya S. K.), Chemistry and Industry, 1954, № 46, 1425—1426 (англ.)

Плавленые катализаторы были получены нагреванием NH_4VO_3 в кварцевом тигле до плавления образовавшейся V_2O_5, измельчением охлажд. массы и просеиванием. Промотированные катализаторы и катализаторы на носителе получены смешением промотора или носителя с необходимым кол-вом NH_4VO_3 и нагреванием смеси при помешивании. Максим. активностью отличается плавленая V_2O_5 без носителя. Активность на единицу поверхности также выше у плавленой V_2O_5 (без носителя). Однако выхода фталевого ангидрида на 1 *г* плавленой V_2O_5 ниже, чем с плавлеными и неплавлеными катализаторами на носителях. См. также РЖХим, 1955, 12569. Я. К.

44373 П. Окисление органических соединений (Oxidation process) [California Research Corp.]. Англ. пат. 706042, 24.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, ii232—ii233 (англ.)]

Способ окисления органич. соединений: насыщ. и ненасыщ. алифатич. и ароматич. углеводородов, спиртов (алифатич., ароматич., циклич.), аминов, альдегидов, кетонов, сульфидов, карбоновых к-т и углеводов, заключающийся в нагревании с сульфатами, в частности $(NH_4)_2SO_4$ (или H_2SO_4, H_2O) и с S-содержащим соединением (H_2S, NH_4-сульфиды или полисульфиды) при т-ре в пределах между 95° и критической для воды, напр. 150—370° (205—340°), под давлением в жидкой фазе. Смесь 160 *г* *п*-ксилола, 305 *г* $(NH_4)_2SO_4$, 700 *мл* водн. р-ра $(NH_4)_2S$ (~ 320 *г*), 1150 *г* воды нагревают 1 час при 315° под давлением, охлаждают, отгоняют с паром 69 *г* непрореагировавшего углеводорода и отделяют фильтрацией S. Подкислением фильтрата выделяют 102 *г* осадка, содержащего: *п*-$C_6H_4(COOH)_2$, *п*-$C_6H_4 \cdot CH_3COOH$ (53%) и их амиды. Н. П.

44374 П. Производство органических кислородсодержащих соединений (Production of organic oxygen-containing compounds) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 690149, 15.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 10, 5879, 5880 (англ.)]

Усовершенствование процесса оксосинтеза состоит в том, что катализатор — Co или его соединения во взвешенном мелкодисперсном состоянии в кол-ве от 0,2 до 5 *г/м*³ вводят противотоком к CO или газовой смеси CO + H_2. Пример: пропуская смесь 55% CO и 45% H_2 при 250 *ат* в кол-ве 10 *м*³*/час* (норм. усл.), содержащую 9 *г* Co и 15 *л/час* жидкого изобутилена, получают 10—11 *г/час* 90%-ного мономерного изобутилового альдегида. Продолжительность операции 25 дней. Б. М.

44375 П. Способ получения кислородсодержащих соединений. Берг (Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen. Berg Otto) [Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. b. H]. Пат. ФРГ 876841, 18.05.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 10, 2267 (нем.)]

Присоединение CO и H_2 к углеводородам с олефиновой связью, содержащим не меньше 4 атомов C в прямой цепи, ведется таким образом, что перед присоединением CO и H_2 исходный материал в присутствии Co, Co-карбонила (I) или других Co-соединений и CO, или только I обрабатывают под давлением при несколько повышенной т-ре (выше 100°). I вымывают из отходящих газов при помощи исходных углеводородов. В. У.

44376 П. Способ получения кислородсодержащих органических соединений. Реппе, Фридерих (Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen. Reppe Walter, Friederich Herbert) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 897403, 19.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 15, 3332 (нем.)]

Органические кислородсодержащие соединения получают взаимодействием CO и H_2 со спиртами при ~70—150° и давлении ⩾50 *ат* в присутствии бромида (I) или иодида Co. Напр., 1300 ч. CH_3OH в присутствии 20 ч. I обрабатывают смесью одинаковых объемов CO и H_2 в течение 34 час. при 120° и 200 *ат*. Получают 105 ч. CH_3COOCH_3 и 520 ч. $CH_3CH(OCH_3)_2$. Я. Ш.

44377 П. Способ получения кислородсодержащих органических соединений. Гемасмер (Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen. Gemassmer Alois) [Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhauser m. b. H.]. Пат. ФРГ 884793, 30.07.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 12, 2771—2772 (нем.)]

Альдегиды, кетоны или спирты получают обработкой технич. газами, содержащими CO и H_2, тщательно очищенными от CO_2, соединений с этиленовыми связями, напр. алкиленов, циклогексена, бутадиена, пиперилена, изопрена, диаллила, гексатриена, стирола, терпенов, продуктов крекинга, ненасыщ. спиртов, альдегидов, кетонов, к-т, галоидосодержащих соединений и т. п., при 80—200° (предпочтительно 100—180°) и давл. 10—400 *ат* (150—300 *ат*) в присутствии катализаторов. В качестве стабилизаторов пригодны металлы VIII группы, в особенности Fe, Co и Ni, содержащие в качестве активаторов другие металлы, напр. Cr или Mn, или же окиси, напр. Al_2O_3, ThO_2 или MgO. Особенно пригоден Co с добавкой окисей (Cu, Ag, Au, Sn, Pb, Bi), восстановленных H_2 при т-ре ниже 400° и не образующих карбонилов. Р-цию можно проводить пропусканием паро-газовой смеси над неподвижными катализаторами или обработкой ~3—20%-ной (предпочтительно 6—10%-ной) взвеси катализатора в жидком или растворенном исходном в-ве смесью CO + H_2, предпочтительно непрерывно пропуская реагенты через прочный (к высокому давлению) трубчатый реактор. Так, водяной газ с 5% CO_2 очищают от CO_2 (<0,5%) промывкой олефинами под давл. 200 *ат* и вводят во взаимодействие (35 мин.) при 150° и 200 *ат* со смесью из 800 ч. фракции крекинголефина с т. кип. между 260 и 280°, содержащей 42% олефинов, и 50 ч. катализатора, состоящего из 85% отбельной земли, 14% Cu + 1% Co. В отфильтрованном от катализатора продукте р-ции 90% введенных олефинов содержатся в виде O-содержащих соединений, из них 90% альдегидов и 10% высокомолекулярных соединений. Аналогично, олеиновая к-та с 6% катализатора из кизельгура, с 30% Co и 2,5% Th дает в течение 30 мин. при 150° и 350 *ат* продукт, состоящий на ~90% из окси- и оксостеариновых к-т. Я. К.

44378 П. Производство кислородсодержащих органических соединений. Тейлор, Харви (Production of oxygen-containing (organic) compounds. Taylor Arthur W. C., Harvey P. G., [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 692089, 27.05.53; 701434, 23.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 387, 400 (англ.)]

По пат. 692089 карбонилирование олефинов с числом атомов C⩾4, в том числе моноолефинов, содержащих 4—12 атомов C (напр., карбонилирование олефиновой фракции (ОФ), получаемой в результате термич. крекинга высших углеводородов и содержащей подавляю-

щие р-цию карбонилирования ди- и полиолефины), с целью получения главным образом альдегидов, которые могут быть в дальнейшем превращены в спирты (напр., путем гидрирования в присутствии Cu- или Ni-катализатора под давл. ~250 *ат*), удовлетворительно протекает, не вызывая коррозии стальной аппаратуры при нагревании указанной фракции ОФ при 130—190°, предпочтительно 150—175°, и давл. 200—300 *ат* со смесью CO и H_2 (мол. отношение не ниже 2 : 3) в присутствии Co (не ниже 3 вес.%), содержащегося во взятой фракции в виде растворимого соединения (соли органич. к-ты), до начала р-ции карбонилирования и последующем нагревании с CO и H_2 (мол. отношение 3 :7—2 : 3) в присутствии ⩽0,3 вес.% (предпочтительно 0,1—0,3%) Co. Так углеводороды (I) C_{6-8}, получаемые в результате крекинга парафина и содержащие в растворенном виде нафтенат Co (0,3% Co), нагревают при 150—160° и 250 *ат* в присутствии CO и H_2 (мол. отношение 2 : 3, парц. давление CO ⩾100 *ат*), при непрерывном добавлении I с объемной скоростью 0,5 *л/час* на 1 *л* емкости реактора до начала р-ции карбонилирования (падение давления, повышение т-ры), после чего снижают конц-ию Co до 0,1 вес.% и продолжают непрерывное введение I с прежней объемной скоростью в присутствии CO и H_2 (мол. отношение 3 : 7) при 150—175° и объемном отношении газ : жидкость-1000. При этом получают 80%-ный выход альдегидов, которые при восстановлении H_2 в присутствии Cu — ZnO или Cu — CrO_3 дают *н*-гептанол, 2-метилгексанол и т. д. По пат. 701434 через р-р I в нейтр. органич. среде (парафиновом углеводороде или спирте), содержащей Co-соль карбоновой к-ты (⩾0,1% Co), пропускают при 130—190° (предпочтительно 150—175°) и 200—300 *ат* смесь CO (давл. ⩾50 *ат*) и H_2 сначала с мол. отношением не ниже 1 : 3 для перевода Co-соли в активный агент карбонилирования, а потом (при желании в том же реакторе) с мол. отношением выше 3 : 7. Так, смесь CO и H_2 (1 : 3) пропускают при 150—160° и 250 *ат* в течение ⩽30 мин. объемной скоростью 500*м³/час* на 1 *м³* реакционной зоны в реактор, содержащий алифатич. одноатомные C_{6-9}-спирты и нафтенат Co (0,1% Co), после чего в реактор вводят одновременно при 150—175° и 250 *ат* смесь жидких C_{5-8}-олефинов, содержащую в р-ре нафтенат Co (0,1% Co), и смесь CO H_2 (3 : 7) с теми же объемными скоростями, что в пат. 692089. Я. К.

44379 П. Оксо-процесс с применением алкиленов и диенов. Харви, Акройд (Oxo process using mixture of alkenes and dienes. Harvey Philip Geoffrey, Ackroyd Norvik) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Пат. США 2694091, 9.11.54

Непрерывный способ получения O-содержащих органич. соединений состоит в карбонилировании CO+H_2, в присутствии активированного Co-катализатора, смеси по крайней мере из одного алкилена, с числом атомов C⩾5, и одного алифатич. или алициклич. диена. Для получения катализатора р-р небольшого кол-ва органич. соединения Co (не менее 0,01 вес.% в пересчете на металлич. Co) в свободной от ингибиторов смеси алкиленов (с указанным числом атомов C) контактируют в жидкой фазе при повышенных т-ре и давлении со смесью CO + H_2 (не ниже 1 :5) с парциальным давлением CO не ниже 50 *ат* до начала р-ции карбонилирования, после чего через р-р катализатора пропускают вышеуказанную алкиленовую смесь, содержащую, по меньшей мере, один диен, подвергая ее в жидкой фазе при повышенных т-ре и давлении действию CO +H_2 (3 : 7 — 2: 3), причем конц-ию Co-катализатора в реакционной смеси держат на низком уровне (но ⩾0,1 вес.% в пересчете на металлич. Co) путем введения в нее р-ра органич. соединения Co. Я. К.

44380 П. Способ выделения органических кислородных соединений. Роттиг (Process of recovering oxygenated organic compounds. Rottig Walter) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. США 2696493, 7.12.54

Полученные каталитич. гидрированием CO над Fe-катализатором смеси, содержащие большое кол-во O-содержащих продуктов — спиртов, сложных эфиров, карбоновых к-т и альдегидов, выделяют из их смесей с водой и растворимыми и нерастворимыми в воде в-вами отделением водн. слоя указанной смеси, содержащего растворимые в воде в-ва, от масляного слоя, содержащего нерастворимые в воде в-ва. Отделенный водн. слой нейтрализуют стехиометрич. кол-вом гидроокиси или карбоната щел. или щел.-зем. металла, необходимым для превращения присутствующих жирных к-т в их соли. Затем выделяют из водн. р-ра слой высших спиртов, содержащий низшие спирты, путем обработки водн. р-ра ~10% избытка, упомянутых выше щел. соединений. Масляный слой, полученный при первом разделении, выщелачивают щел. водн. р-ром; при этом получают органич. слой, не содержащий карбоновых к-т, а от полученного водн. слоя отгоняют низкокипящие продукты (в том числе бинарную смесь пропилового спирта и воды). Остаток водн. слоя охлаждают для кристаллизации из него щел. солей органич. к-т, щел. соли отделяют от водн. фазы и остаток ее упаривают досуха для выделения солей низших к-т; эту обработку проводят при ~80—120°. В. У.

44381 П. Способ синтеза углеводородов (Procédé de synthèse des hydrocarbures) [Standard Oil Development Co]. Франц. пат. 1026569, 29.04.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 3, 430 (франц.)]

Смесь CO и H_2 контактируют в молярных отношениях и условиях т-ры и давления, отвечающих синтезу углеводородов, с катализатором в присутствии в-ва, содержащего неметаллич. галогенид, летучий в рабочих условиях синтеза (HCl, CH_3Cl или C_6H_5Cl). Получаемые этиленовые углеводороды имеют т-ру кипения в пределах т-ры кипения бензина. Я. К.

44382 П. Способ каталитического получения преимущественно разветвленных углеводородов. Фишер, Пихлер, Вейнроттер (Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise verzweigten Kohlenwasserstoffen. Fischer Franz, Pichler Helmut, Weintrotter Ferdinand) [Studien-und Verwertungs-G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 896791, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9904 (нем.)]

Способ состоит в том, что превращение диметилового эфира (I) (получаемого в данном случае через стадию CH_3OH из CO+H_2 на дешевых катализаторах) происходит при 400—500° и 200—500 *ат* в присутствии катализаторов — окислов элементов III и IV группы периодической системы (особенно ThO_2). Для поддержания активности катализатора его обрабатывают в присутствии H_2 или постоянно регенерируют попеременным пропусканием I и воздуха. I и H_2 в отношении 1 : 5 пропускают над гранулированной ThO_2 (полученной осаждением р-ра нитрата тория Na_2CO_3, промывкой и высушиванием) при 450° и 30 *ат*; при этом 12% превращается в *изо*-углеводороды C_4 и 15% I — в жидкие углеводороды; при 150 *ат* 25% I дают *изо* углеводороды и 20% I — жидкие углеводороды; при 300 *ат* превращение I составляет соответственно 35 и 25%. М. К.

44383 П. Способ производства синтетического этилена. Ашбот (Procédé pour la fabrication de l'ethylène par synthèse. Asboth K.). Франц. пат. 1026398, 27.04.53 [Ind. Chim., 1954, **41**, № 440, 79 (франц.)]

По способу Фишера — Тропша пропускают CO +H_2 над металлич. катализатором с плотност <2,

приготовленного на основе неполностью восстановленног оFe. Я. К.

44384 П. Очистка ацетилена. Фурукава, Уэхара (Purification of acetylene. Furukawa Junji, Uehara Gen) [High Molecular Chemical Assoc.]. Япон. пат. 1678, 20.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 6, 3597 (англ.)]

Смесь 200 *мл* водн. р-ра белильной извести и 200 *мл* водн. р-ра NaClO подкисляют CH_3COOH и применяют для обработки неочищ. C_2H_2. В. У.

44385 П. Стабилизация хлорированных углеводородов. Хеннинг, Бандтель (Stabilisierung von Chlorkohlenwasserstoffen. Hennig Bruno, Bandtel Otto) [VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld]. Пат. ГДР 7921, 23.10.54

Способ отличается тем, что для стабилизации хлорированных углеводородов вместо алифатич. C_1 — C_4 монокарбоновых к-т применяют соответствующие ангидриды, в некоторых случаях с добавкой свободной муравьиной к-ты. Увеличение стабилизирующего действия ангидридов (по сравнению с к-тами) обусловливается связыванием ими следов воды, растворенной в углеводородах и усиливающей коррозию; при гидролизе ангидридов происходит дальнейшее повышение стабилизирующего действия: 1) смесь 85% CCl_4 и 15% $CHCl_3$, содержащая растворенную воду, обрабатывают 1 вес.% $(CH_3CO)_2O$; 2) к водн. $C_2H_2Cl_4$ прибавляют 0,5 вес.% $(CH_3CO)_2O$ и 0,1 вес.% HCOOH; 3) водн. $C_2H_3Cl_3$ обрабатывают 0,5 вес.% $(CH_3CO)_2O$ и 0,02 вес.% HCOOH; после такой обработки хлорированные углеводороды не вызывают появления ржавчины на листовом железе ни в жидкости, ни в газовом пространстве. М. К.

44386 П. Способ получения бромистого этила. Шрейер (Verfahren zur Herstellung von Äthylbromid. Schreier Walter). Пат. ГДР 6746, 17.03.54

Способ состоит в р-ции C_2H_5OH в присутствии H_2SO_4 с HBr. Последний получают по р-ции: $2Br_2 + S + 2H_2O \rightarrow 4HBr + SO_2$; $2H_2O + Br_2 + SO_2 \rightarrow 2HBr + H_2SO_4$. В снабженный мешалкой и вертикальным холодильником реактор, содержащий 5 *кг* серного цвета и 9 *кг* технич. H_2SO_4 (1,84), медленно вводят по отдельным трубам 74 *кг* Br_2 и 45 *кг* 94%-ного спирта и улетучивающийся C_2H_5Br улавливают ~15%-ным водн. NaOH, взбалтывают до удаления примесей Br_2 и к-т, после чего нейтрализуют H_2SO_4 и перегоняют. Я. К.

44387 П. Способ получения хлорэтиленов из хлорэтанов. Шеффер (Verfahren zur Herstellung von Chloräthylenen aus chlorierten Äthanen. Schaeffer Erich) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 888389, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4035 (нем.)]

Тонкодиспергированные хлорэтаны при т-ре ниже их т-ры кипения подвергают р-ции с известковым молоком в присутствии эмульгирующих или смачивающих средств, применяемых в текстильной пром-сти. По этому способу из пентахлорэтана получают перхлорэтилен. В. У.

44388 П. Способ получения винилхлорида (Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorid) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 887042, 20.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4718 (нем.)]

При расщеплении $(CH_2Cl)_2$ при 300—600° в присутствии кусков глины, пемзы или активированного угля получают смесь винилхлорида (**I**) и HCl, к которой добавляют C_2H_2 и пропускают над катализатором, применяемым для получения **I** (активированный уголь, пропитанный HgCl). В. У.

44389 П. Очистка спиртов (Purification of alcohols) [Standard Oil Development Co]. Англ. пат. 716423, 6.10.54 [Petroleum, 1955, **18**, № 4, 156 (англ.)]

Полученные в результате оксосинтеза сырые спирты (от C_4 до C_{20}), загрязненные сернистыми и высококипящими соединениями, разлагающимися при нагреве, вводят в первичную зону дистилляции с т-рой кубового остатка, превышающей т-ру кипения спирта. Чувствительные к нагреву примеси при этом разлагаются. Отбирают обогащенный оксоспиртом дистиллат, в основном свободный от высококипящих примесей, но все еще содержащий фракции, кипящие ниже, чем сам оксоспирт, и возможно также некоторое кол-во низкокипящих сернистых соединений. Последние удаляют контактированием с водородом при 124—204° в присутствии чувствительного к сере катализатора гидрирования. Я. Ш.

44390 П. Синтез спиртов. Мерцвейлер (Synthèse d'alcools. Mertzweiller Joseph K.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1071276, 30.08.54 [Ind. Chim. 1955, **42**, № 453, 121 (франц.)]

Спирты, получаемые действием смеси CO и H_2 на олефины в присутствии Co-катализатора, содержат $HCo(CO)_4$, растворимый в органич. жидкостях. Р-цией с ацетатом Co его переводят в нерастворимое состояние и получают в виде $Co[Co(CO)_4]_2$. О. С.

44391 П. Способ получения алифатических спиртов (Process for the production of aliphatic alcohols) [Ruhrchemie A-G., Lurgi Ges. Fuer Waermetechnik, m. b. H.]. Англ. пат. 716326, 6.10.54 [Fuel, Abstrs, 1955, **17**, № 2, 100 (англ.)]

Смесь синтез-газа, содержащую $CO + H_2$, вводят во взаимодействие со стационарным Fe-катализатором под давл. 10—100 *ат* при 160—280°. Газ пропускают со скоростью ⩾500 объемов на 1 объем катализатора в 1 час. По крайней мере часть полученной таким образом смеси, содержащей олефины, вводят в р-цию с $CO + H_2$ в условиях оксосинтеза, после чего подвергают получающиеся продукты оксосинтеза гидрированию для получения алифатич. спиртов. В. У.

44392 П. Способ повышения качества изопропилового спирта. Вильсон (Isopropanol quality improvement process. Wilson Samuel W.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2696508, 7.12.54

Для очистки сырого водн. изопропанола (полученного каталитич. гидратацией пропилена в присутствии H_2SO_4), содержащего неприятно пахнущие соединения серы и примеси углеводородов, его подщелачивают едкой щелочью до pH 8,7—11, после чего подкисляют щел. р-р посредством H_3PO_4 до pH 5—6,5, отгоняют низкокипящие и высококипящие примеси, остаток вновь подщелачивают и из щел. р-ра отгоняют очищ. изопропанол. Приведена схема технологич. процесса. Я. К.

44393 П. Отделение *н*-пропилового спирта от вторичного бутилового спирта экстрактивной перегонкой (Separating n-propyl alcohol from secondary butyl alcohol by extractive distillation) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 696040, 19.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 393 (англ.)]

Разделение указанных спиртов, отличающихся по т-ре кипения всего на 3°, производят экстрактивной дистилляцией с помощью $C_6H_4(C_2H_5)_2$, который, в кол-ве 4—10 (предпочтительно 7) объемн. ч. на 1 объемн. ч. спиртовой смеси, вводят в ректификационную колонну в точке впуска, расположенной выше места введения спиртовой смеси. Перегонку ведут со скоростью, достаточной для сохранения 65—85 об.% $C_6H_4(C_2H_5)_2$ в жидком состоянии; флегмовое число — между 3 : 1 и 10 : 1. Выход *н*-C_3H_7OH превышает 98 вес.%; конденсация паров дает *н*-C_3H_7OH чистоты 99,5%. Из донного продукта отгоняют (в другой колонне) *втор*-C_4H_9OH, а $C_6H_4(C_2H_5)_2$ возвращают на 1-ю стадию для повторного использования. Содержащиеся в конденсированном *н*-C_3H_7OH ацетали и карбонильные сое-

динения в кол-ве до 0,1 вес.% могут быть отделены дробной перегонкой. Я. К.

44394 П. Способ получения изобутилового спирта (Procédé pour la production d'alcool isobutylique) [Badische Anilin & Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1028640, 26.05.53 [Ind. Chim., 1954, **41**, № 440, 79 (франц.)]

Патентуется установка для получения *изо*-C_4H_9OH взаимодействием CO с H_2 и разделения продуктов р-ции. дробной перегонкой под давлением. Я. К.

44395 П. Способ каталитического гидрирования ацетиленовых спиртов. Кудела, Фридерих (Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Acetylenverbindungen. Koudela Gerhard, Friederich Herbert [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 897558, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9388—9389 (нем.)]

Полное или частичное гидрирование ацетиленовых соединений проводят водородом под давлением и при нагревании в присутствии катализатора — тонкоизмельченного Zn, полученного дистилляцией, распылением расплавленного Zn через сопло, или электролитич. путем. Бутин-(1)-ол-(3) образует при 100° и 200 *ат* H_2 в присутствии губчатого цинка (из цинката + Al) с колич. выходом бутиловый спирт. Бутин-(2)-диол-(1,4) дает бутен(-2)-диол-(1,4), наряду с бутандиолом-(1,4). А. Б.

44396 П. Способ получения многоатомных спиртов диацетиленового ряда. Франке, Вейсбах (Verfahren zur Herstellung von mehrwertigen Alkoholen der Diacetylenreihe. Franke Walter, Weißbach Karl) [Chemische Werke Hüls Gesellschaft mit beschränkter Haftung]. Пат. ФРГ 882850, 13.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2268 (нем.)]

Диацетилен конденсируют в жидкой фазе с альдегидами в присутствии твердой едкой щелочи и полученные алкоголяты разлагают водой. С параформальдегидом в присутствии KOH диацетилен дает (после разложения водой и перегонки) гексадиин-2,4-диол-1,6, т. пл. 112°. Я. К.

44397 П Способ получения аминоспиртов. Бергман (Process vor the preparation of organic aminoalcohols. Bergmann E.). Англ. пат. 689162, 25.03.53 [Brit. Plast. Federat. Abstrs, 1953. Ser. 8, № 5, 299 (англ.)]

Приводится метод получения аминоспиртов, применяемых в качестве составной части при получении азокрасителей, пригодных для крашения найлона, эфиров целлюлозы, поливинилхлорида и поливинилиденхлорида. В. У.

44398 П. Способ получения пентаэритритдихлоргидрина. Пич (Verfahren zur Herstellung von Pentaerythritdichlorhydrin. Pietsch Helmut) [Henkel Cie, G. m. b. H]. Пат. ФРГ 875803, 7.05.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 47, 8203 (нем.)]

Пентаэритритдихлоргидрин (I) получают кислым омылением его сернистокислого моноэфира; р-ция протекает уже при 80—90°. I применяют в качестве промежуточных продуктов, в частности, для получения искусств. смол. В. У.

44399 П. Способ получения эфира. Гино, Гарде (Verfahren zur Herstellung von Äther. Guinot Henri, Gardais Jean) [Les Usines de Melle]. Пат. ФРГ 886899, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2268—2269 (нем.)]

В реакционную смесь, содержащую спирт и 60—75%-ную H_2SO_4 и нагретую до 120—135°, непрерывно вводят спирт и отгоняют образующиеся эфир и воду так, чтобы поддерживать в зоне р-ции приблизительно постоянную т-ру и содержание воды, напр., регулируя введение спирта и вводя воду в реакционную смесь так, чтобы отгонку паров эфира вести из конденсата, содержащего воду. Приведена схема. В. У.

44400 П. Способ получения алифатических или алициклических диэфиров. Брендлейн (Verfahren zur Herstellung aliphatischer oder alizyklischer Diäther. Brendlein Heinrich) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 911849, 20.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11045 (нем.)]

Алифатические или ациклич. диэфиры общей ф-лы $RO — (CH_2)_n — OR'$ (R и R' — алифатич. или ациклич. остаток, могущий быть замещенным в цепи атомом галоида, окси- или алкоксигруппой; *n* — 1 или более высокое целое число) получают обработкой алкоксиацеталей в жидкой фазе и в присутствии катализатора под давлением (напр., >5 *ат*, преимущественно 50—300 *ат*) H_2 или содержащими его газами при т-ре>50°. Из дибутилацетата бутоксипропионового альдегида получают при 170° и 100 *ат* 1,3-триметилендибутиловый эфир; из β-этоксидиэтилацеталя получают 1,3-триметиленгликольдиэтиловый эфир. В. У.

44401 П. Способ получения ω, ω'-дициандибутиловых эфиров. Кшикалла, Меркель (Verfahren zur Herstellung von ω, ω'-Dicyandibutyläthern. Krzikalla Hans, Merckel Karl) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 886447, 13.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 11; 2495 (нем.)]

ω, ω'-Дициандибутиловый эфир с т. кип. 172—176°/1 *мм* получают р-цией цианида щел., щел.-зем. металла, Zn или Cu при 70—200° (в частности, при 120—180°) с ω, ω'-дихлордибутиловым эфиром или его алкилпроизводными. Полученное соединение служит полупродуктом при синтезах. Я. К.

44402 П. Способ получения α-ацилацетоуксусных эфиров. Эстерлин (Verfahren zur Herstellung von α-Acylacetessigestern. Oesterlin Manfred) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 912211, 28.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11047—11048 (нем.)]

α-Ацилацетоуксусные эфиры получают р-цией эфира ариламинокротоновой к-ты в присутствии пиридина (I) или другого третичного основания с хлорангидридами к-т с применением органич. р-рителя, не растворяющего побочно образующиеся ациламиды. В качестве р-рителя берут, напр. лигроин, и полученное в результате р-ции аминопроизводное эфира ацилкротоновой к-ты омыляют, напр. разб. минер. к-той при 20°. Смешивают р-р 1 моля этилового эфира β-анилинокротоновой к-ты в 200 *мл* лигроина с 1,2-1,5 молями I при 0°, прибавляют при той же т-ре 1 моль CH_3COCl, размешивают без охлаждения еще 1 час, прибавлением ледяной воды растворяют хлоргидрат I, отфильтровывают ацетанилид, размешивают лигроиновый слой с ~10%-ной HCl до окончания отщепления анилина (около 5 час.) и выделяют из лигроинового слоя α-ацетилацетоуксусный эфир, выход 85%, т. кип. 103°/16 *мм*. Аналогично из этилового эфира β-(*n*-фенетидино)-кротоновой к-ты и C_4H_9COCl получают этиловый эфир α-бутирилацетоуксусной к-ты, т. кип. 112°/16 *мм*. α-Ацилацетоуксусные эфиры применяют в качестве промежуточных продуктов, напр. для получения тиоурацилов. В. У.

44403 П. Альдегиды (Aldehydes) [Ruhrchemie A.-G.]. Австрал. пат. 156932, 24.06.54

Каталитическим присоединением водяного газа к органич. соединениям, обладающим олефиновой связью, пригодной для синтеза альдегидов, и обработкой полученных неочищ. продуктов водой при нагревании и под давлением получают альдегиды, свободные от примесей металлов и ацеталей. В. У.

44404 П. Способ получения формальдегида. Ашбот (Procédé de préparation de formaldéhyde. Asboth Karl). Франц. пат. 1026397, 27.04.53 [Ind. Chim., 1954, **41**, № 440, 80 (франц.)]

Окисляют углеводороды O_2-содержащим газом с добавкой $\geqslant 7\%$ O_3 при т-ре ниже 300° в присутствии твердого катализатора типа отбельной глины, пропитанной BaO_2, активированного $Ag_2O \cdot CH_2O$, извлекают из реакционной смеси водой в кол-ве <4 ч. на 1 ч. CH_2O. Я. К.

44405 П. Способ получения альдегидов (Method of preparing aldehydes) [Merck and Co., Inc.]. Англ. пат. 701220, 23.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 437 (англ.)]

Растворы α-, β-, γ-или δ-лактонов восстанавливают посредством $LiAlH_4$ при $>0°$, в результате чего образуются оксиальдегид и соответствующий лактону третич. спирт. Так, р-р 4 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* тетрагидрофурана (I) вводят при т-ре от —10° до —15° в смесь 12,8 *г* α-метил-δ-капролактона и 300 *мл* I и после нагревания до 20—25° отгоняют ~66% I под вакуумом, остаток выливают на лед, содержащий 0,055 моля H_2SO_4, смесь экстрагируют эфиром, экстракт промывают насыщ. водн. р-ром $NaHSO_3$ и после отгона эфира получают смесь 2-метил-5-оксигексаналя и его циклич. полиацеталя — 2-окси-3,6-диметилтетрагидро-1,4-пирана (64,5%), т. кип. 30—40° /0,3 *мм*. Аналогично получены: смесь (т. кип. >83°) 4-оксипентаналя и 2-окси-5-метил-I (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 125—127°); смесь 2,4-диокси-3,3-диметилбутаналя и 2,3-диокси-4,4-диметил-I (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 172—174°); смесь *о*-оксиметилбензальдегида (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 207—208°) и 1-окси-1,3-дигидроизобензфурана; смесь (т. кип. 167°/16 *мм*, n_D^{17} 1,5296) 4-окси-4-фенилпентаналя и 2-окси-5-фенил-5-метил-I; смесь 4-окси-5-фенилпентаналя и 2-окси-5-бензил-I, превращаемого $KHSO_4$ в 2-бензил-2,3-дигидрофуран, дающий при гидрировании 2-бензил-I (т. кип. 108—109°/10 *мм*, n_D^{21} 1,5202); 3,6-диметил-5,6-дигидро-1,4-пиран (т. кип. 122—123°, n_D^{25} 1,4375) дегидратацией смеси 2-метил-5-оксигексаналя и 2-окси-3,6-диметилтетрагидро-1,4-пирана. Я. К.

44406 П. Формилирование ненасыщенных углеводородов (Formylation of insaturated hydrocarbons) [Ruhrchemie A.-G.]. Австрал. пат. 153816, 12.11.53

Ненасыщенные углеводороды подвергают формилированию взаимодействием их с газовой смесью, содержащей CO и H_2, в присутствии катализатора, содержащего невосстановленное соединение металла VIII группы периодической системы. Указанный металл должен быть способен к образованию гидрокарбонила; катализатор обрабатывают так, чтобы он давал кислую р-цию в процессе применения. В. У.

44407 П. Способ гидрирования акролеина или его α-замещенных гомологов. Брендлейн (Verfahren zum Hydrieren von Acrolein oder seinen α-substituierten Homologen. Brendlein Heinrich) [Deutsche Gold—und Silber-Scheideanstalt, vormals Roessler]. Пат. ФРГ 888691, 3.09 53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9388 (нем.)]

Указанные продукты гидрируют в парообразном или распыленном состоянии под давлением в присутствии катализатора. Нагрев исходного материала до 100—300° происходит только в присутствии необходимого для гидрирования нагретого H_2 и содержащих H_2 газов; акролеин в этих условиях с выходом в 70% превращается в аллиловый спирт. А. Б.

44408 П. Получение адипинового альдегида (Preparation of adipaldehyde) [Du Pont de Nemours & Co. E. I.]. Англ. пат. 709450, 25.05.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 1, 183 (англ.)]

Циклогексен обрабатывают O_3 при т-ре от —80 до +40° в среде насыщ. одноатомного алифатич. спирта, с последующим восстановлением продукта р-ции H_2 в присутствии 0,1—5 вес.% Pd. Восстановление ведут при $<15°$ (—15 до +15°) и давлении $\geqslant 0{,}7$ (1,4—21,1) *ати*. Р-р 32,8 *г* циклогексена в 500 *мл* метанола озонируют в течение 7 час. при —75° газом, содержащим 3% O_3. Полученный р-р гидрируют в присутствии 0,2 *г* 5% Pd/C при 0—10° и давл. 2,5—2,8 *ати*. После разгонки получают альдегид с выходом 54%. Я. Ш.

44409 П. Непрерывная альдолизация. Бирибауэр, Карлсон, Морелл (Continuous aldolization. Biribauer Frank A., Carlson Carl S., Morrell Charles E.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2684385, 20.07.54

Способ непрерывной альдолизации алифатич. насыщ. карбонильных реакционноспособных соединений с 4 атомами C в присутствии соответствующего щел. катализатора с целью получения более высокомол. альдольного продукта конденсации, отличающийся тем, что карбонильное соединение растворяют в водн. р-ре катализатора, содержащем также органич. гидротропное солюбилизирующее в-во в конц-ии, достаточной для перевода в р-р исходного карбонильного соединения, но недостаточной для перевода в р-р альдольного продукта конденсации и р-р нагревают до т-ры конденсации исходного карбонильного соединения в альдольный продукт конденсации (20—200°), после чего отгоняют непрореагировавшее карбонильное соединение и в результате получают в виде кубового продукта смесь водн. р-ра щел. катализатора и гидротропного солюбилизирующего в-ва и (в виде отдельной фазы) нерастворимого в воде альдольного продукта конденсации. Приведена технологич. схема процесса. Я. К.

44410 П. Галогенированные альдегиды. Опферман (Halogenated aldehydes. Opfermann A. C. J.) [Opfermann & Sohn J. G. W.]. Англ. пат. 700825, 9.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 400 (англ.)]

4-хлорбутаналь (т. кип. 45—55°/15 *мм*) получают с 45%-ным выходом гидрированием $Cl(CH_2)_3COCl$ в кипящем ксилоле, содержащем катализатор $Pd/BaSO_4$, частично отравленный небольшим кол-вом S в хинолине или следами As, Hg или HgCN. Полученный этим путем 4-бромбутаналь имеет т. кип. 72—79°/15 *мм*. Я. К.

44411 П. Способ получения β-метилмеркаптопропионового альдегида. Бернард, Мернер (Process for the manufacture of beta-methylmercapto-propionaldehyde. Bernard Robert A., Merner Richard R.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2676190, 20.04.54

В автоклав, содержащий CH_3SH и катализатор, вводят акролеин (I) при 40-100°; I применяют в кол-ве 0,67—0,90 молей на каждый 1 моль CH_3SH. После этого вводят недостающее до теоретич. кол-во I с максимально возможной скоростью, поддерживая т-ру 40—100°. Приведена схема процесса. В. У.

44412 П. Получение аминоацеталя (Production of aminoacetal) [Soc. des Usines Chimiques Rhône Poulenc]. Англ. пат. 712876, 4.08.5 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, i409—i410 (англ.)]

Для получения аминоацеталя $CH_2=CHOC_2H_5$ обрабатывают NOCl при —20 до 10° (предпочтительно, в инертном органич. р-рителе, напр. в эфире) в присутствии катализатора. Полученный продукт перемешивают со спиртовым NH_3 до получения нитрозоацеталя, который затем восстанавливают в аминоацеталь в присутствии скелетного Ni или при нагревании с Zn и CH_3COOH. Напр., р-р 72 молей $CH_2=CHOC_2H_5$ в 250 *мл* сухого эфира обрабатывают 65,5 молями NOCl

30 мин. при —20° и затем 670 *мл* 1,5 н. спиртового NH_3 (15 мин.). Р-р 0,77 молей образовавшегося нитрозоацеталя гидрируют H_2 в присутствии скелетного Ni при 70—100 *ат* и после перегонки получают 31 *г* 1-амино-2,2-диэтоксиэтана. М. К.

44413 П. Способ получения высших кетонов. Мекорни, Гартнер (Procédé de préparation des cétones supérieures. Mecorney John W., Gaertner George W., Jr) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1071243, 27.08.54 [Ind. chim., 1955, **42**, № 453, 121 (франц.)]

Метил-5-гептанон-3 получают конденсацией бутанола и ацетона в присутствии Cu-катализатора. Смесь пропускают сначала в реакционную камеру с очень активным катализатором под давлением выше атмосферного, затем в камеру, содержащую частично дезактивированный катализатор, под давлением близким к атмосферному. О. С.

44414 П. Хлоркетоны. Кол (Ketonic chlorides. Cole Robett M.) [Chemical Elaborations, Inc.]. Пат. США 2706739, 19.04.55

Патентуется 3-хлоргександион-2,5 и способ его получения, отличающийся тем, что ацетонилацетон (I) охлаждают до т-ры на 10° выше его т-ры плавления и насыщают небольшим кол-вом Cl_2. Далее частично хлорированный I охлаждают до т-ры, значительно ниже т-ры плавления I, и пропускают Cl_2 до поглощения 1 моля Cl_2/моль I. М. К.

44415 П. Способ получения аминокетонов. Реппе, Ритценталер (Verfahren zur Herstellung von Aminoketonen. Reppe Walter, Ritzenthaler Bernhard) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 906456, 15.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6589 (нем.)]

Содержащие аминогруппу продукты р-ции (или их четвертичные аммониевые соединения), полученные в результате взаимодействия C_2H_2 с продуктами р-ции NH_3, первичных или вторичных аминов с альдегидами или кетонами в присутствии тяжелых металлов I или II группы периодической системы, обрабатывают водой в кислой среде в присутствии Hg-солей. Диметиламиноацетон (масло с т. кип. 123—124°) получают обработкой диметилпропаргиламина суспензией HgO в конц. H_2SO_4 и последующей медленной обработкой водой при 100—110°. Я. К.

44416 П. Способ концентрирования водных растворов низкомолекулярных жирных кислот. Имхаузен, Имхаузен (Verfahren zum Konzentrieren wäßriger Lösungen von niedrigmolekularen Fettsäuren. Imhausen Arthur, Imhausen Karl-Heinz) (Märkische Seifen-Industrie o. H. G.]. Пат. ФРГ 980294, 22.06.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 47, 8204 (нем.)]

Водные р-ры низкомолекулярных жирных к-т концентрируют отгонкой воды в форме азеотропной смеси с пропил- или изопропилформиатом; причем при концентрировании водн. HCOOH или водн. р-ров, содержащих смеси ее с растворимыми в воде жирными к-тами, оба эти эфира применяют для отгонки воды, без применения других вспомогательных жидкостей. В. У.

44417 П. Способ выделения кристаллических алифатических оксикарбоновых кислот, в частности винной кислоты. Грисбах, Лаут (Verfahren zur Gewinnung von kristallisierten aliphatischen Oxycarbonsäuren, wie z. B. Weinsäure. Griessbach Robeert, Lauth Hellmuth) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 6740, 15.03.54

Кристаллические алифатич. оксикарбоновые к-ты типа винной к-ты получают разложением их Са-солей H_2SO_4, причем р-ры перед выпариванием обрабатывают катионитами, содержащими сульфогруппы. 1000 ч. пасты Са-цитрата, содержащего ~60% воды и небольшую примесь соединений Fe, при размешивании в освинцованном аппарате обрабатывают 535 ч. 35%-ной H_2SO_4, нагревая острым паром до ~70°, отфильтровывают гипс, обесцвечивают активированным углем, а затем пропускают через катионит, приготовленный на основе ω-сульфо-крезолфенол формальдегидных смол; после упарки лимонная к-та кристаллизуется обычным методом. В. У.

44418 П. Получение алифатических карбоновых кислот, содержащих от 3 до 13 атомов углерода в молекуле (Production of aliphatic carboxylic acids containing from 3 to 13 carbon atoms per molecule) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 715380, 15.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, i407 (англ.)]

Алифатические C_{3-13}-к-ты получают нагреванием C_{1-5}-алифатич. к-т (напр., CH_3COOH) с C_2H_4 при 50—300° (145—170°) и 50—75 *ат* в присутствии перекисей [напр., *трет*-бутилгидроперекиси (I)]. В автоклав, содержащий 1000 *мл* 80%-ной CH_3COOH и 30 *мл* **I**, вводят этилен при 145° и давл. 50 *ат*. Через 4 часа удаляют воду и CH_3COOH и 250 *г* продукта, содержащего C_3H_7COOH, $C_5H_{11}COOH$, $C_7H_{15}COOH$ (и C_8-изомеры) и $C_9H_{19}COOH$ (и C_{10}-изомеры) разделяют перегонкой. В. У.

44419 П. Способ получения замещенных янтарных кислот с ненасыщенными боковыми цепями. Шик (Verfahren zur Herstellung substituierten Bernsteinsäuren mit ungesättigten Seitenketten. Schickh Otto von) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 882245, 6.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9390 (нем.)]

Указанные к-ты получают по пат. 856435 обработкой щел. агентами нитрокарбоновых к-т ф-лы $R'R''C(NO_2)CH(COOH)CH_2COOH$ (R' и R''— насыщ. алкил, циклоалкил, или R' и R'' вместе образуют насыщ. гетероцикл), а также функциональных производных этих к-т (нитрилов, эфиров или амидов). Напр., диэтиловый эфир (2-нитропропил-2)-янтарной к-ты, полученный из 2-нитропропана и диэтилового эфира малеиновой к-ты, образует при низкой т-ре в метаноле в присутствии NaOH γ,γ-диметилитаконовую (тераконовую) к-ту, т. пл. 154—156° с 86%-ным выходом. Диэтиловый эфир (2-нитробутил-2)-янтарной к-ты дает γ-метил-γ-этилиденянтарную к-ту, т. пл. 149°; в-ва являются промежуточными продуктами при получении пластмасс и р-рителей. А. Б.

44420 П. Способ получения карбоновых кислот и их эфиров. Реппе, Кутепов (Verfaren zur Herstellung von Carbonsauren und deren Estern. Reppe Walter, Kutepow Nikolaus von) [Badische Anilin-& soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 899798, 17.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 37, 8444 (нем.)]

В доп. к пат. 893499 [См. РЖХим, 1956, 10718] карбоновые к-ты и их эфиры, образуемые р-цией спиртов с CO, получают (в отличие от основного патента), применяя другие инертные р-рители типа ароматич. углеводородов, критич. т-ра которых лежит выше т-ры упомянутой р-ции, чем подавляется образование из спиртов простых эфиров. А. Б.

44421 П. Алкоголиз низкомолекулярных алифатических ацильных групп в эфирах полиоксикислот жирного ряда. Логан (Alcoholysis of lower fatty acid groups in polyhydroxy fatty esters. Logan Roger L.) [Kessler Chemical Co.]. Пат. США 2669572, 16.02.54

Указанную р-цию ведут при нагреве с низшими алифатич. спиртами жирной полиоксикислоты (11—12 атомов С), карбоксильная группа которой этерифицирована алифатич. спиртом, а гидроксильные группы в цепи замещены низшим алифатич. ацилом (1—5 атомов С); в результате р-ции радикалы низших алифатич. к-т

заменяются на водород без затрагивания концевой эфирной группы. Я. Ш.

44422 П. Получение алкильных эфиров алифатических α,β-ненасыщенных карбоновых кислот (Preparation of alkyl esters of aliphatic α, β- unsaturated carboxylic acids) [Rhöm & Haas Ges.]. Англ. пат. 695503, 12.08.53

Нитрилы β-алкоксикарбоновых к-т (полученные при взаимодействии акрилонитрила, метакрилонитрила и т. д. со спиртами) обработкой H_2SO_4 при нагревании переводят в ненасыщ. эфиры; полимеризацию в реакционной смеси предотвращают добавлением ингибиторов — гидрохинона; пирогаллола, таннина или серы. Образующиеся эфиры непрерывно отгоняют, при необходимости — в вакууме, метиловый и бутиловый эфиры акриловой к-ты и метиловый эфир метакриловой к-ты получают, соответственно, из β-метоксипропионитрила, β-бутоксипропионитрила и β-метоксиизобутиронитрила. Акрилонитрил прибавляют по каплям к C_4H_9OH, в котором растворен (при охлаждении) Na или метакрилат Na; продукт р-ции нейтрализуют и отгоняют β-бутоксипропионитрил. Аналогично из акрилонитрила и CH_3OH и, соответственно, из метакрилонитрила и CH_3OH получены β-метоксипропионитрил и β-метоксиизобутиронитрил. М. К.

44423 П. Способ получения амидов карбоновых кислот. Реппе, Магин (Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureamiden. Reppe Walter, Magin August) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 894558, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9390 (нем.)]

Олефины вводят при нагревании и 80—200 *ат* давления в р-цию с CO и NH_3 (или первичными и вторичными аминами), целесообразнее с применением воды в качестве р-рителя и роданидов или цианидов Ni, Co и Fe в качестве катализатора. Напр., этилен с NH_3 и CO при 110° и 120 *ат* в присутствии NiCN дает амид пропионовой к-ты наряду с пропионовой к-той и $C_7H_{12}O_2N_2$, т. кип. 140—180°, т. пл. 164° и дикарбоновой к-той $C_{12}H_{19}O_6N_3$, т. пл. 142°, NH_4-соль,т. пл. 180—182°. Полученные в-ва являются промежуточными продуктами при синтезах. А. Б.

44424 П. Производство *бис*-алкилиденамидов карбоновых кислот (Process for the production of alkylidene-bis-carboxylic acid amides) [Vereinigte Glanzstoff—Fabriken A.-G.]. Англ. пат. 710468, 16.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 1, i83 (англ.)]

Один или смесь нескольких насыщ. алифатич. или ароматич. нитрилов в газовой фазе в присутствии к-ты и водяных паров вводят в р-цию с алифатич. альдегидом. Напр., пропускают через трубку, нагретую до 150—200° и заполненную BPO_4 и Al_2O_3, по каплям CH_3CN и водн. CH_2O (в присутствии HCl и N_2, свободного от O_2) и получают метилен-*бис*-ацетамид $CH_2(NHCOCH_3)_2$, т. пл. 196°. Этилиденбисацетамид т. пл. 170°, этилиденбисбензамид т. пл. 197—198°, метиленбисбензамид т. пл. 247°. Я. Ш.

44425 П. Способ получения α-меркаптокарбоновых кислот (Process for producing alphamercapto-carboxylic acids) [Gillette Safety Razor Co.]. Англ. пат. 695493, 12.08.53

α-Меркаптокарбоновые к-ты получают р-цией щел. солей α-моногалоидкарбоновых к-т с тиосульфатами щел. металлов в водн. среде с промежуточным образованием карбокситиосульфатов, которые подвергают гидролизу 25—40%-ной (30—35%) H_2SO_4. Образующиеся при гидролизе дитиокислоты восстанавливают до тиокислот, которые извлекают из р-ра напр., бутиловым (I) или изопропиловым эфиром (II), а затем выделяют фракционной перегонкой или образованием соли, напр. с NH_4OH. Также можно экстрагировать смесь тио- и дитиокислоты, а затем восстанавливать в экстракте. Способ применим для получения тиогликолевой (III), тиомолочной, фенилтиогликолевой и фенилтиомолочной к-т. Из $ClCH_2COONa$ и $Na_2S_2O_3$ получают Na-соль α-тиосульфоуксусной к-ты (IV), которую гидролизуют 70%-ной H_2SO_4 при 80—85°; водн. гидролизат обрабатывают Zn-пылью, извлекают при помощи I или II и прибавлением NH_4OH выделяют NH_4-соль III. Можно также гидролизат IV извлечь I или II, обработать Zn-пылью и H_2SO_4 и выделить III, как указано выше. В. У.

44426 П. Способ получения гликолевых эфиров карбаминовых кислот (Glycol carbamates and process for the manufacture thereof) [Soc. Anon. des Manufacture des Glaces et Produits Chimiques de St.-Gobain, Chauny et Cirey]. Англ. пат. 689705, 1.04.53 [Brit. Plast. Federat Abstrs, 1953, **8**, № 5, 297 (англ.)]

Гликолевые эфиры карбаминовых к-т (I) получают р-цией циклич. гликолевого эфира угольной к-ты с NH_3 или первичными или вторичными аминами или диаминами. I применяют для получения пластич. масс и пластификаторов. В. У.

44427 П. N, N-диалкилакриламиды. Эриксон (N, N-Dialkylacrylamides. Erickson John G.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 505750, 14.09.54

Указанные акриламиды [в частности, N, N-ди(-2-этилгексил) акриламид] получают нагреванием смеси эфира акриловой к-ты и амина общей ф-лы R_2NH, где R — алкил по меньшей мере с 5 атомами C (в частности, смеси метилакрилата и ди-2-этилгексиламина) в автоклаве в течение ~1 часа при ~150° или ~15 мин. при ~400°. Я. К.

44428 П. Разделение органических азотистых соединений. Кнуст (Separation of organic nitrogen compounds. Knust Ernst) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2705246, 29.03.55

Для разделения смеси моно-, ди- и триметиламинов и NH_3 ее обрабатывают фенолом или нафтолом, поглощающим не менее одного из указанных азотистых соединений, отделяют непоглощенную фракцию и затем выделяют поглощенные компоненты смеси. Я. К.

44429 П. Способ получения оксимов. Уфер (Verfahren zur Herstellung von Oximen. Ufer Hanns) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik I. G. Farbenindustrie A.-G.]. Пат. ФРГ 877303, 21.05.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 47, 8208 (нем.)]

Реакцией нитроалканов, напр. нитроциклоалканов с окисями алкиленов, в особенности в присутствии щел. катализаторов и р-рителей получают оксимы. Из нитроциклогексана и окиси этилена в спирте в присутствии небольших кол-в Na и K_2CO_3 получают циклогексаноноксим. В. У.

44430 П. Способ получения алифатических и циклоалифатических оксимов (Process for the production of aliphatic and cycloaliphatic oximes) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 693402, 1.07.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 400—401 (англ.)]

Алифатические или циклоалифатич. оксимы получают гидрированием первичных или вторичных нитроалифатич. или нитроциклоалифатич. соединений в присутствии щелочей или щел. солей исходных соединений в органич. р-рителе или суспендирующем средстве при помощи выделяющегося при р-ции или получаемого каталитически H_2. Смесь 60 *г* Zn-пыли, 200 *г* CH_3OH и 100 *мл* воды прибавляют при размешивании в течение 1,5 час. к р-ру 100 *г* Na-соли нитроциклогексана в 200 *г* CH_3OH и 100 *мл* воды; одновременно прибавляют HCl для поддержания pH 3 при 25°. Через 2 часа реакционную смесь доводят прибавлением водн. NaOH до pH 5,5 и фильтруют, CH_3OH отгоняют и полученный р-р охлаждают для кристаллизации оксима (выход 74%), после чего маточный р-р подвергают раз-

гонке в вакууме. Описано также получение оксимов, путем каталитич. гидрирования. В. У.

44431 П. Производство амидинов. Производство азотистых соединений. Шорт, Партридж (Manufacture of amidines. Manufacture of nitrogen compounds. Short Wallace F., Partridge Maurice W.) [Boots Pure Drug Co. Ltd]. Канад. пат. 501824, 501825, 27.04.54

По пат. 501824, роданистые соли амидинов общей ф-лы *п*, *п'* - $H_2NC(=NH)C_6H_4XC_6H_4C(=NH)NH_2$, где X — O, или группа — $O(CH_2)_3O$—, получают нагреванием соответствующего динитрила *п*, *п'* - $NCC_6H_4XC_6H_4CN$ (в частности, *п*, *п*-дицианодифенилового эфира и 4,4'-дициано-α,γ-дифеноксипропана) с NH_4CNS при 180—240°. По пат. 501285, амидины получают взаимодействием нитрилов RCN (R — алкил, арил, аралкил или N-гетероциклич. радикал с ненасыщ. связью при C-атоме) с NH_3, $CO(NH_2)_2$ или монофункциональным первичным или вторичным алифатич., аралифатич. или N-гетероциклич. амином в присутствии $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ или $SnCl_4$ в качестве промоторов реакции. Я. К.

44432 П. Способ получения гуанидина из роданистого аммония. Марш (Preparation of guanidine from ammonium thiocyanate. Marsh Nat H.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2676984, 27.04.54

Превращение NH_4CNS в сульфат гуанидина осуществляют нагреванием NH_4CNS, NH_3 и SO_2; причем NH_3 и SO_2 применяют в молярном избытке по отношению к NH_4CNS. Р-цию проводят при 180—310° под давл. ⩽3 *ат*. В. У.

44433 П. Способ получения гидразингидрата окислением мочевины гипохлоритом. Херман (Verfahren zurHerstellung von Hydrazin-Hydrat durch Oxydation von Harnstoff mittels Natriumhypochlorit. Herrmann Kurt) [Elektrochemische Werke München A.-G.]. Пат. ФРГ 878941, 8.06.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 47, 8176 (нем.)]

Доп. к герм. пат 762249. Гидразингидрат получают окислением мочевины гипохлоритом в водн. р-ре в присутствии едкой щелочи, а также клея. Полученный $N_2H_4 \cdot H_2O$ выделяют непосредственно из реакционного р-ра перегонкой и фракционной конденсацией паров; для уменьшения разложения избыток щелочи перед перегонкой можно нейтрализовать. В. У.

44434 П. Способ получения оксиалкилированных бигуанидов. Бродерсен, Кведфлиг, Цабель, Шнейдер (Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten Biguaniden. Brodersen Karl, Quaedvlieg Matthias, Zabel Max, Schneider Albert) [WEB Farbenfabric Wolfehn]. Пат. ГДР 762124, 23.02.54

Бигуаниды высокомолекулярных алифатич. аминов обрабатывают при повышенной т-ре окисями алкиленов. Так, в открытый сосуд, содержащий 100 ч. стеарилбигуанида, вводят в течение 12—15 час. при 140—150° и непрерывном перемешивании 100—110 ч. окиси этилена и свободное основание переводят в соль (напр., в салицилат) или 50 ч. стеарилбигуанида нагревают с обратным охлаждением при непрерывном перемешивании со 100 ч. эпихлоргидрина (т-ра постепенно повышается в течение 2 час.) до прекращения кипения, после чего перемешивают дополнительно 2 часа при 170—180°; выход 150 ч. растворимого без помутнения продукта р-ции, не мутнеющего при добавлении аммиака. Аналогичные продукты получают при кипячении 50 ч. додецилбигуанида (полученного сплавлением додециламинохлоргидрата с дициандиамидом) со 100 ч. эпихлоргидрина и при введении 100 ч. окиси этилена в течение 6 час. в плав 100 ч. додецилбигуанида или олеилбигуанида (т-ра плава постепенно повышается с 90° до 150—160°). Растворимость оксиалкилбигуанидов возрастает со степенью оксиалкилирования; высокооксиалкилированные продукты растворимы уже частично в виде свободных оснований. Продукты (в особенности их соли) являются вспомогательными в-вами при обработке текстильных материалов и пригодны для целей перевода красителей в тестообразную массу, а также применимы для других целей в кожевенной и бумажной промышленности. Я. К.

44435 П. Концентрирование или обезвоживание дипропиламинов. Бери, Чаллис (Concentration or dehydration of di-propylamines. Bury C. R., Challis A. A. L.) [Imperial Chemical Industries, Ltd.]. Англ. пат. 685620, 7.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 6, 3384 (англ.)]

Для осуществления непрерывного процесса концентрирования или обезвоживания амина (в частности, C_3H_7NH) последний подают в дистиляционный куб, снабженный колонной, в верхнюю часть которой из куба поступает бинарный азеотроп, конденсирующийся с образованием при 40—70° двух слоев, из которых наиболее богатый амином рециркулирует в куб. Со дна последнего извлекают чистый амин, содержащий 0,2 вес.% воды. Для $(н\text{-}C_3H_7)_2NH$ т-ру конденсата поддерживают на уровне 48°, а для $(изо\text{-}C_3H_7)_2NH$ — на уровне 70°. Я. К.

44436 П. Продукты конденсации диэтилентриамина. Пиккетт, Розенфелд (Diethylene triamine condensate. Pickett Charles F., Rosenfeld Myer). Пат. США 2680137, 1.06.54

Продукты конденсации получают смешением 1 моля диэтилентриамина с 1—3 молями 4-окси-4-метил-2-пентанона. В. У

44437 П. Способ получения хлоргидратов β-хлорэтиламинов. Вьяр (Process for the preparation of hydrochlorides of β-chlorinated ethylamines. Viard Marcel J.) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St.-Gobain, Chauny & Cirey]. Англ. пат. 693325, 24.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 3, 1417 (англ.)]

Хлоргидраты первичных и вторичных 2-хлорированных этиламинов общей ф-лы $ClCH_2CH_2NHR \cdot HCl$ получают обработкой оксазолидонов ф-лы $CH_2CH_2 \cdot NRCOO$ (циклич.) (R — H или углеводородный радикал) HCl-газом при т-ре между 80 и 120°. Нагревают при 100° смесь 435 *г* оксазолидона-2 и 1500 *г* толуола до полного растворения оксазолидона и пропускают струю сухого HCl в течение 24 час. при энергичном перемешивании; одновременно с выделением CO_2 образуется маслянистый постепенно твердеющий хлоргидрат $ClCH_2CH_2NH_2$, который, по охлаждении реакционной смеси отцентрифуговывают; выход 575 *г* (99%), чистота 99% (после перекристаллизации из сп.). Толуол, содержащий небольшое кол-во амина, может быть использован для следующей операции. Этот амин можно получить также исходя из 450 *г* оксазолидона и применяя в качестве р-рителя 1000 *г* C_4H_9OH; т-ра р-ции 80°, продолжительность 10—12 час. Выход 98,2% (350 *г* при первой кристаллизации, 175 *г* — из маточного р-ра). N-(2-хлорэтил-)-этиламинхлоргидрат получают пропусканием сухого HCl в течение 8 час. при 70—80° через р-р 230 *г* 3-этилоксазолидона-2 в 500 *мл* спирта (выход 98,9%, т. пл. 203—205°). Аналогично 3-циклогексилоксазолидон-2 дает N-(2-хлорэтил)-циклогексиламинхлоргидрат, выход 98,2%, т. пл. 204—260°. Я. К.

44438 П. Способ получения диоксидиаминосоединений. Шлак (Verfahren zur Herstellung von Dioxydiaminverbindungen. Schlack Paul). Пат. ГДР 4807, 17.04.54

Первичные диоксидаминосоединения с NH_2-группами в положениях 1,4 и OH-группами в положениях 2,3

получают действием глиоксаля или его растворимых полимеров в присутствии щел. катализатора ($KHCO_3$, K_2CO_3 и др.) на избыток нитропарафина, содержащего не менее одного подвижного H-атома в α-положении к NO_2-группе (CH_3NO_2, $C_2H_5NO_2$, 1-$C_4H_9NO_2$, $CH_3CHNO_2COOCH_3$), с последующим восстановлением продукта конденсации в среде тетрагидрофурана или диоксана. В качестве агентов восстановления используют Zn-пыль + 50%-ная CH_3COOH или Sn + HCl, или гидрируют в присутствии Co-катализаторов или скелетного Ni при высоком давлении и умеренной т-ре (20—80°) также в присутствии катализаторов из благородных металлов с одновременным ацилированием аминогрупп, напр., посредством эфиров HCOOH. Так р-р 1 моля глиоксаля в 250 *мл* CH_3OH смешивают при 0° с 6 молями CH_3NO_2, 2 *г* пиперидина и 250 *мл* водн. 1 н. $KHCO_3$, перемешивают сначала 6 час , а потом взбалтывают 24 часа при ~20°, после чего прерывают р-цию с помощью HCl, слабо подкисляют винной к-той, экстрагируют продукт р-ции и избыточный CH_3NO_2 этилацетатом, из экстракта (высушенного Na_2SO_4) отгоняют р-ритель и избыточный CH_3NO_2 (в конце при несколько сниженном давлении), остаток растворяют в диоксане и гидрируют со скелетным Ni при 40—80° и начальном давл. 200 *ат*. При этом получают 1,4-диамино-2,3-диоксибутанхлоргидрат, т. пл. 185° (из сп.+ вода); *бис*-фталат (нагреванием с 2 молями $C_6H_4(CO)_2O$, т. пл. 286° (из CH_3COOH). Получаемые диоксидиамины (в частности, 1,4-диамино-2,3-диоксибутан) являются ценными полупродуктами в органич. синтезе, напр., в произ-ве конденсационных смол, в частности, в произ-ве полиамидных волокон. Я. К.

44439 П. Способ получения синильной кислоты (Process for the production of hydrocyanic acid) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler]. Англ. пат. 715172, 8.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i 392 (англ.)]

Циклический процесс получения HCN состоит в том, что р-цией карбоната щел. металла с C и N_2 в присутствии тонкоизмельченного Fe получают цианид. Твердый продукт р-ции выщелачивают водой, экстракт упаривают и разлагают р-р цианида при 200° путем распыления при действии CO_2. Na_2CO_3 возвращают на стадию образования цианида, а HCN пропускают в башню с насадкой и поглощают водой. Равным образом р-р NaCN можно упарить досуха при 50°, а затем обработать CO_2 и паром под давлением. В. У.

44440 П. Способ получения нитрила адипиновой кислоты (Procédé pour la production d'adiponitrile) [Badische Anilin & Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1027733, 15.05.53 [Ind. Chim., 1954, 41, № 440, 80 (франц.)]

Патентуется аппаратура для произ-ва адипонитрила р-цией 1,4-дихлорбутана со щел. или щел.-зем. солью HCN. Я. К.

44441 П. Гидрирование дицианбутилена до адипонитрила. Ромилли (Hydrogenation of dicyanobutene to adiponitrile. Romilly Llewellyn E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 501453, 13.04.54

Гидрируют 1,4-дицианбутилен (I) в жидкой фаза (в частности, в водн. р-ре) по крайней мере с 1—2 молями H_2 на каждый моль I при 25—200° (75—150°) в присутствии катализатора, состоящего из Pd (1—3%), нанесенного на активированный уголь, который перед употреблением экстрагируют HNO_3. В. У.

44442 П. Галоидалканнитрилы. Ладд (Halogenoalkanenitriles. Lodd Elbert C.) [United States Rubber Co.]. Канад. пат. 500081, 16.02.54

Галоидалканнитрилы получают взаимодействием олефиновых соединений общей ф-лы $R'R''C = CHR'''$ и 2-галоидалканнитрилов общей ф-лы $XR_2C — CN$, р-ция идет под воздействием источника свободных радикалов (актиничный свет или перекисные соединения); R, R′, X — H, Cl, Br, углеводород или замещ. углеводород, R″, R‴ — H, метил, фенил, метилол, хлорметил, карбоксил, карбоксиалкил, ацилоксиметил, алкоксиметил или арилоксиметил; в случае если R″ и R‴ — H, то и R′ — H. В частном случае указывается, что по крайней мере один из радикалов R и X должен быть галогеном (Cl или Br). В качестве исходных в-в могут применяться трихлорацетонитрил и монобромацетонитрил. Я. Ш.

44443 П. Получение ненасыщенных нитрилов. Хейнеман (Production of unsaturated nitriles. Heinemann Heinz) [Porocel Corp.]. Канад. пат. 508190, 14.12.54

Алифатическую карбоновую к-ту и NH_3 пропускают при 370—650° над термически активированной Al_2O_3 (могущей содержать ≤6 вес.% Fe_2O_3), после чего реакционную смесь, содержащую значительное кол-во насыщ. алифатич. нитрила, охлаждают до 260—370° введением в нее алифатич. альдегида и пропускают при этой же т-ре над катализатором того же состава, в результате чего образуется нитрил, содержащий по крайней мере на 1 атом C больше, чем исходная карбоновая к-та. Так, $CH_3COOH + NH_3$ пропускают при 370—650° над содержащей до 6% Fe_2O_3 активированной Al_2O_3, в частности над термически активированным бокситом; полученную реакционную смесь, содержащую значительные кол-ва CH_3CN пропускают далее с CH_2O над указанным катализатором при 260—371° и получают $CH_2 = CHCN$. Я. К.

44444 П. Способ получения *транс*-виниленидиизоцианата. Голд (Trans vinylene diisocyanate and method of preparation. Gold Marvin H.) [Aerojet-General Corp.]. Пат. США 2680131, 1.06.54

Патентуется *транс*-виниленидиизоцианат ф-лы (OCN)—CH = CH — (NCO) (I) и способ его получения растворением фумарилдиазида в высококипящем инертном р-рителе, введением р-ра в дистиллятор с понижением давления до 1—10 *мм*, дальнейшим медленным нагреванием р-ра до 80—90° с выделением N_2. Одновременно отгоняют I и выделяют охлаждением дистиллата при помощи бани из твердой CO_2. В. У.

44445 П. Получение винилсульфонов. Шейне (Preparation of vinyl sulfones. Schoene Dwight Lorin) [Dominion Rubber Co., Ltd.]. Канад. пат. 502289, 11.05.54

Винилсульфоны (в частности, винилсульфон) получают нагреванием *бис*-(β-оксиэтил)-сульфонов или их эфиров (напр., с CH_3COOH или другими алифатич. к-тами) до т-ры разложения между 150—600°/ 1—100 *мм*. В. У.

44446 П. Получение дисульфидов. Крауч, Уэркман (Production of disulfides. Crouch Willie W., Werkman Robert T.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2676974, 27.04.54

Окислением соли щел. металла C_{1-12}-алкилтритиокарбоновой к-ты при 0°—70° щел. гипохлоритом, поддерживая прибавлением CH_3COOH pH реакционной смеси 4,5—9, получают соответствующие *бис*-(алкилмеркаптотиокарбонил)-дисульфиды. В. У.

44447 П. Получение эфиров дитиокарбаминовой кислоты. Томпсон (Production of esters of dithiocarbamic acid. Thompson Ralph B.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2710872, 14.06.55

Эфиры дитиокарбаминовых к-т получают р-цией дитиокарбаминовых к-т с α,β-ненасыщ. соединениями при т-ре ниже т-ры разложения этих эфиров. В частности, указано получение α-метил-γ-кетопропилового эфира N, N-тетраметилендитиокарбаминовой к-ты р-цией этой к-ты с кротоновым альдегидом при т-ре от —10 до 0°. В. У.

44448 П. Органические производные фосфора (Dérivés organiques du phosphore) [Imperial Chemical

Industries Ltd]. Франц. пат. 1067637, 17.06.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 1, 123 (франц.)]

Для получения указанных продуктов 5,5-диметилдигидрорезорцин вводят в р-цию с диалкильными эфирами галоидфосфиновых или галоидтионофосфиновых к-т в присутствии связывающего к-ты агента. Я. К.

44449 П. Способ производства замещенных кислородных кислот фосфора. Моррисон, Атертон (Process for the manufacture of substituted phosphorus oxyacids. Morrison A. L., Atherton F. R.) [Roche Products Ltd]. Англ. пат. 697473, 23.09.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 395 (англ.)]

Предложен способ деаралкилирования органич. пирофосфатов (в частности, дебензилирования бензилпирофосфатов), состоящий в том, что их нагревают в не содержащем оксигрупп р-рителе с солью тиокислоты общей ф-лы $(RS)_vM$ (R — CN, CSO—, алкил или CSNR′R″, R′ и R″ — атомы H, алкилы, арилы или вместе с N образуют гетероциклич. кольцо, M — металл, NH_4 или замещ. аммониевое производное сильного основания с константой диссоциации $>1\times10^{-7}$ и валентностью, равной v), напр., с LiCNS, NH_4CNS или циклогексиламмонийтиоцианатом. Так, смесь 10,75 *г* тетрабензилпирофосфата, 4,4 *г* NH_4CNS и 100 *мл* безводн. $CH_3COC_2H_5$ дает, после 2-часового кипячения и 16-часового охлаждения, диаммонийдибензилпирофосфат, выход 94,5%, т. пл. ~250° (из водн. ацетона). Я. К.

44450 П. Способ получения диалкилфосфитов. Ганн, Хейдер (Process for producing dialkyl phosphites. Gann Paul W., Heider Rudolph L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2692890, 26.10.54

Диалкилфосфиты получают смешением и кипячением с обратным холодильником в присутствии инертного р-рителя при 30—150° 1 моля PCl_3 и не меньше 3 молей безводн. одноатомного алифатич. спирта или не меньше 2 молей последнего и не больше 1 моля воды. В. У.

44451 П. Получение алифатических триэфиров фосфористой кислоты. Бойэр, Мангем (Preparation of aliphatic triesters of phosphorous acid. Boyer William P., Mangham Jesse Roger) [Virginia-Carolina Chemical Corp.]. Пат. США 2678940, 18.05.54

Алифатические триэфиры фосфористой к-ты получают постепенным прибавлением ⩽1 моля тригалоидного фосфора к 3 молям алифатич. спирта при размешивании при т-ре от —10 до +25°, поддерживая нейтр. р-цию смеси прибавлением NH_3. В. У.

44452 П. Получение хлоридов органофосфиновых кислот из органических галоидных соединений. Дженсен, Клейтон (Preparation of organo phosphonyl chlorides from organo halides. Jensen Warren, Clayton James O.) [California Research Corp.]. Пат. США 2683169, 6.07.54

Органические соединения, свободные от S и Se, содержащие не менее одного галоидного атома, связанного с C, и 2 атома C, один из которых связан алифатич. связью по крайней мере с одним атомом H, вводят в р-цию с PCl_3 в тесном контакте с кислородом при т-ре между —70 и 75°. Я. К.

44453 П. Получение ангидридов *бис*-диалкиламинофосфиновых кислот. Хартли, Паунд (Preparation of bis-dialkylamino phosphonous anhydrides. Hartley Gilbert Spencer, Pound Denis William) [Pest Control Ltd]. Пат. США 2671109, 2.03.54

Около 2 молей безводн. низшего диалкиламина вводят в р-цию с р-ром ~1 моля $POCl_3$ в инертном р-рителе в присутствии не меньше 2 молей третичного амина, по силе, по крайней мере, равного пиридину. Полученный продукт выделяют из реакционной смеси с применением ~0,5 моля воды и ⩾ 1 моля указанного третичного амина. В. У.

44454 П. Нейтральные эфиры тиофосфорной кислоты (Neutral esters of thiophosphoric acid) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 697120, 16.09.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 395 (англ.)]

Нейтральные эфиры тиофосфорной к-ты (I) получают из соединений общей ф-лы: (R′O)(R″O) R(=S)—O——A—SR (R′ и R″ — алифатич. радикалы, A — прямой или разветвленный алкильный радикал с цепью, которая может быть прерываема O- или S-атомом; R — алкил, оксиалкил, аралкил или другие группы). I представляют собой жидкости с высокой т-рой кипения, обладающие инсектицидными свойствами. $CH_3S(CH_2)_2OH$ (50 *г*) добавляли по каплям к суспензии тонкоизмельченного Na (12 *г*) в C_6H_6 при 40—50°, спустя 30 мин. металл растворяется. Смесь охлаждают до 20° и добавляют по каплям диметиловый эфир хлортиофосфорной к-ты (87 *г*) при 10—20°, размешивают 2 часа и, после добавления воды, получают диметиловый эфир метилтиоэтилтиофосфорной к-ты (64%), т. кип. 115°/2 *мм*. Были получены следующие эфиры: диэтиловый эфир *о*-метил-(65%), т. кип. 131—132°/1 *мм*, диэтиловый эфир этилтиоэтил-, (75%), т. кип. 134°/2 *мм*, диэтиловый эфир этилтиоэтоксиэтил-, т. кип. 168°/2,5 *мм*, диэтиловый эфир 2-*н*-толилтиоэтил-, т. кип. 177°/0,5 *мм*, диэтиловый эфир 2-фенилтиоэтил-, т. кип. 177—178°/2 *мм*, диэтиловый эфир 2-бензилтиоэтилтиофосфорной к-ты, тетраэтиловый эфир тиодиэтилдитиофосфорной к-ты (не перегоняется), диэтиловый эфир 2,2′-оксиэтилтиоэтил- (не перегоняется), диэтиловый эфир 2-*н*-пропилтиоэтил-, т. кип. 140—146°/2 *мм*, диэтиловый эфир 2-*н*-гексилтиоэтил-, т. кип. 163—170°/2 *мм*, диэтиловый эфир 3-этилтио-2-*н*-пропил-, т. кип. 135—140°/2 *мм*, диэтиловый эфир 4-этил-тио-*н*-бутилтиофосфорной к-ты, т. кип. 150—158°/3 *мм*. Н. С.

44455 П. Цинковые соли смешанных эфиров тиофосфорной кислоты. Малвани (Zinc salt of mixed ester thiophosphates. Mulvany Paul K.) [California Research Corp.]. Пат. США 2680123, 1.06.54

Zn-соль смешанного диэфира дитиофосфорной к-ты получают р-цией P_2S_5 со смесью двух различных алифатич. насыщ. спиртов; причем один из спиртов содержит не больше 4 атомов C, другой — 6—18 атомов C; отношение низшего спирта к высшему 1—5 : 1. В. У.

44456 П. Способ получения органических силанов. Барри, Гилки (Method of preparing organosilanes. Barry Arthur J., Gilkey John W.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2681355, 15.06.54

Метилхлорсиланы получают нагреванием остатка, полученного при р-ции CH_3Cl с Si и кипящего выше т-ры кипения $(CH_3)_2SiCl_2$, с HCl при 200—900°; HCl применяют в кол-ве ⩾4% от веса остатка. В. У.

44457 П. Продукты реакции алифатических двухатомных спиртов с алициклическими трихлорсиланами. Брукс, Юарт (Reaction products of aliphatic dihydric alcohols with alicyclictrichlorosilanes. Brooks Marvin C., Ewart Roswell H.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2680124, 1.06.54

Описаны продукты, образующиеся взаимодействием алифатич. диола или его эфира с циклоалкенил- или циклоалкенилалкилтрихлорсиланами при соотношении спиртовых OH-групп к Cl в начальной смеси >1; р-ция проходит с выделением HCl. В. У.

44458 П. Получение хлоралкилгалоидсиланов и хлорциклоалкилгалоидсиланов. Хатчер, Баннелл (Production of chloroalkylhalosilanes and chlorocycloalkylhalosilanes. Hatcher David B., Bunnell Raymond H.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2684974, 27.07.54

Хлорциклогексилтрихлорсилан получают р-цией Cl_2 при 25—600° с циклогексилтрихлорсиланом. Я. К.

44459 П. Получение ди-(β-хлорэтил)-сульфида. Миллер, Фейбер, Ривс (Process of making bis (beta chlorethyl) sulphide. Miller George E., Faber Edgar M., Reeves Arthur M.) [United States of America as represented by the Secretary of War]. Пат. США 2669587, 16.02.54

Процесс состоит в контактировании двухлористой серы и этилена при давл. 3—5 *ати*. Я. Ш.

44460 П. Способ получения триформиата алюминия и других нейтральных солей алюминия с органическими кислотами, растворимыми в воде. Хён (Verfahren zur Herstellung von Aluminiumtriformiat oder anderen neutralen Salzen des Aluminiums mit wasserlöslichen organischen Säuren. Höhn Werner) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik, I. G. Farbenindustrie A.-G.]. Пат. ФРГ 873696, 16.04.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 47, 8204 (нем.)]

Смешивают водн. р-р неорганич. Al-соли, в особенности содержащей SO_4-ионы, при т-ре ниже 50° (напр., при 40°) с щел. или NH_4-гидроокисью или карбонатом; удаляют маточный р-р и $Al(OH)_3$, содержащий воду, растворяют в соответствующей карбоновой к-те. Полученную Al-соль (напр., формиат) после упарки выкристаллизовывают или р-р выпаривают в распылительной сушилке. В. У.

44461 П. Приготовление алкил- или арилортоэфиров олова. Уэрнберг (Process of preparing alkyl or aryl ortho esters of tin. Wernberg E. L.) [Metal and Thermit Corp.]. Англ. пат. 699541, 11.11.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 2, 65 (англ.)]

Алифатические или ароматич. станнаты или станниты получают взаимодействием SnO_2 или $SnCl_2$ с органич. оксисоединениями в присутствии газообразного аммиака, вводимого для нейтр-ции выделяющегося HCl. Продукт используется для улучшения физ. свойств поливиниловых производных и полиакриловых эфиров. Я. Ш.

44462 П. Способ получения дициклопентадиена из циклопентадиен- или дициклопентадиенсодержащих смесей. Беннеке (Verfahren zur Gewinnung von Dicyclopentadien aus Cyclopentadien oder Dicyclopentadien enthaltenden Gemischen. Boennecke Otto) [Chemische Werke Bergkamen A.-G.]. Пат. ФРГ 881943, 6.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3803 (нем.)]

Циклопентадиен (I) или смеси, содержащие дициклопентадиен (II) (напр., предбензольные фракции), деполимеризуют нагреванием, отгоняют продукты, кипящие ниже чем **I**, и затем фракционируют, причем в фракции, содержащей **I**, остаются в-ва с т-рой кипения ниже т-ры разложения **II**. Далее эту фракцию полимеризуют снова нагреванием в закрытом сосуде и отгоняют продукты, кипящие ниже т-ры разложения **II**; неразложившийся остаток может быть очищен вакуум-перегонкой или перегонкой с водяным паром. При обработке предбензольных фракций, наряду с **II**, получают гексан, бензол, гомологи бензола, CS_2 и легкие углеводороды. М. К.

44463 П. Гидрирование циклических соединений. Розенблатт (Hydrogenation of cyclic compounds. Rosenblatt Edgar F.). Пат. США 2675390, 13.04.54

Ненасыщенные циклич. соединения гидрируют в соответствующие насыщ. циклич. соединения H_2 при 20° и атмосферном давлении в присутствии Rh-катализатора на активированном C или Al_2O_3. Я. К.

44464 П. Способ получения гексахлорциклогексана (Verfahren zur Herstellung von Benzolhexachlorid) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австр. пат. 174056, 25.02.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 47, 8189 (нем.)]

Гексахлорциклогексан с содержанием не ниже 20% γ-изомера получают введением Cl_2 в жидкую смесь C_6H_6 и р-рителя или разбавителя, содержащего частично или полностью хлорированный углеводород, под действием актиничного света и в отсутствие в-в, тормозящих р-цию присоединения Cl_2 к C_6H_6 (напр., O_2) при т-ре между т-рами кристаллизации чистого C_6H_6 и р-рителя; при этом в качестве р-рителя применяют частично хлорированный алифатич. углеводород. Р-цию ведут при т-ре от 0° до —50° и при отношении р-рителя к C_6H_6 около 3 : 1; в частности, указано применение р-рителей: CH_3Cl, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, C_2H_5Cl, 1,1-дихлорэтана, 1,2-дихлорэтана, 1, 1,2-трихлорэтана, пропилендихлорида, 1-хлор-1-метилпропана, хлористого бутила, хлористого *трет*-бутила, 1,2-дихлоризобутана, монофтордихлорметана, или 1,1-дифтор-1,2-дихлорэтана. В. У.

44465 П. Получение гексахлорциклопентадиена. Лидов (Preparation of hexachlorocyclopentadiene. Lidov R. E.). Австрал. пат. 155555, 18.03.54

Хлорированные производные моноциклич. 5-членных углеводородов получают хлорированием циклич. 5-членного углеводорода до тетрахлорциклопентана (I); затем хлорированием **I**, не содержащего ниже хлорированных продуктов, до октахлорциклопентена (II) и пиролизом **II** до гексахлорциклопентадиена. В. У.

44466 П. Способ стабилизации продуктов галогенирования декагидронафталина. Тиниус (Verfahren zum Stabilisieren der Halogenierungsprodukte des Dekahydronaphthalins. Thinius Kurt). Пат. ГДР 8184, 8.09.54

Способ состоит в добавлении к галоидному производному декагидронафталина, в особенности к хлордекагидронафталину (I), до 5% моно-, ди- или триалкилоламина или их смесей. Содержащий ~56% Cl **I**, освобожденный промывкой его 50%-ного бензольного р-ра водой от примесей HCl (образующейся в процессе получения **I**), после осторожного удаления C_6H_6 при ~20° отщепляют HCl при хранении уже при этой т-ре, а в еще большей степени немедленно при 100° (синее окрашивание бумажки конго). Если же **I** смешать с 1% моно- или триэтаноламина и отцентрифугировать через несколько часов избыток нерастворенного алкилоламина, то стабилизированный таким образом **I** не выделяет HCl даже после нагревания в течение 8 час. при 100° и после 4-недельного хранения пробы при ~20°. Так же действуют высшие гомологи этилоламина, напр., C_3- или C_4-ряда. Я. К.

44467 П. Производство 1,1,3-триметилциклогексанона-5. Нелсон (Manufacture of 1,1,3-trimethylcyclohexanone-5. Nelson W. E.) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 701098, 16.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 5, 573 (англ.)]

изо-C_3H_7OH нагревают в металлич. реакторе при т-ре >150° (250—300°) в инертном р-рителе в присутствии едкой щелочи или щел. алкилата и тонкоизмельченного металла. Полученный 1,1,3-триметилциклогексанол-5 (I) лучше после частичной очистки перегонкой переводят в 1,1,3-триметилциклогексанон-5 окислением CrO_3 или дегидрированием в паровой фазе в присутствии ZnO или Cu, или в жидкой фазе в присутствии Ni. Так, 5 *л* безводн. *изо*-C_3H_7OH, содержащего 8% KOH, нагревают в 10-*л* реакторе из нержавеющей стали в течение 4 час. при 290°; реакционную смесь обрабатывают водой, верхний слой нейтрализуют CH_3COOH и перегоняют в присутствии воды до 97°. Маслянистый остаток отделяют от воды и фракционируют, в результате чего получают **I**, т. кип. 85—110°/16 *мм*, который переводят в 1,1,3-триметилциклогексанон-5 с выходами 88,7% пропусканием при 380° через трубу 2,5 *см*×200 *см* из нержавеющей стали над ZnO тонины 4—8 меш со скоростью 26 *г* **I** и 60 *мл* H_2O в 1 час. Я. К.

44468 П. Способ получения циклопентандиона-1,2 и его алкил- или арилзамещенных. Стедехаудер (Verfahren zur Herstellung von Cyclopentandion-(1.2) [Cyclopenten-(2)-ol-(2)-on(1)] und dessen Alkyl- bzw. Arylsubstitutionsprodukten. Stedehouder Pieter Lucas) [Koninklijke Industrielle Maatscahppij voorheen Noury & van der Lane N. V.]. Пат. ФРГ 870403, 12.03.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3334 (нем.)]

Циклопентанол-2-он-1 или его алкил- или арилпроизводные окисляют слабыми окислителями ($FeCl_3$, H_2O_2, Cu-ацетатом, смесью воздуха с нитрозными газами). Хлорированием циклопентанона при 50° при освещении в присутствии $CaCO_3$ получают 2-хлорциклопентанон, который омыляют водой при 95°, а затем окисляют водн. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при нагревании с образованием циклопентадиона-1,2, выход 81%, т. кип. 87—88°/16 *мм*. В. У.

44469 П. 2-оксо-10-метил-8-ацетокси - 2,5,6,7,8,10-гексагидронафталин и его C_7-замещенные. Абе (2-Oxo-10-methyl-8-acetoxy-2,5,6,7,8,10-hexahydronaphthalene and its C—7 substitutes. Abe Yasuo et al) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 2636, 10.06.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2510 (англ.)]

2,9 *г* 2-оксо-10-метил-8-бром-2,5,6,7,8,10-гексагидронафталина размешивают 3 часа в 100 *мл* CH_3COOH при 20° с 6,1 *г* свежеосажденного Ag-ацетата, нагревают 8 час. при 90—95°, осадок отфильтровывают, а фильтрат нагревают еще 7 час. с 2,5 *г* Ag-ацетата, осадок отделяют, а из фильтрата удаляют CH_3COOH и извлекают его эфиром. Экстракт промывают водн. р-ром $NaHCO_3$ и водой и после отгона эфира выделяют 2-оксо-10-метил-8-ацетокси-2,5,6,7,8,10-гексагидронафталин, масло; семикарбазон, т. пл. 228° (разл.). Аналогично получают метиловый эфир α-(2-оксо-10-метил-8-ацетокси-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-пропионовой к-ты, масло. В. У.

44470 П. Получение щелочных солей аци-нитросоединений. Хопф, Шик (Production of alkali salts of aci-nitro compounds. Hopff Heinrich, Schickh Otto von) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США 2681361, 15.06.54

Растворяют оксим циклогексанона или ацетоксим (в кол-ве 0,5—10%) в нитроциклогексане или нитроалканах, полученных газофазным нитрованием газолина; прибавлением к р-ру не меньше стехиометрич. кол-ва 15—50%-ного р-ра NaOH при размешивании и охлаждении получают соответствующие щел. соли аци-нитросоединений. В. У.

44471 П. Получение ароматических углеводородов. Тейлор, Джонс, Нобл (Production of aromatic hydrocarbons. Taylor A. W. J., Jones D. G., Noble M. L.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 700187, 25.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 401—402 (англ.)]

Триеновый углеводород с числом атомов C⩽10, содержащий прямую цепь с числом атомов C⩾6, в частности 2,5-диметилгексатриен-1,3,5, пропускают в паровой фазе при 350—700° (при желании с N_2 и H_2 в непрерывном процессе) над катализатором ароматизации, в частности над Cr_2O_3 — Al_2O_3 или Pd на соответствующем носителе, в результате чего образуется ароматич. углеводород, в частности *n*-ксилол. 2,5-диметилгексатриен-1,3,5 получают частичным гидрированием 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 (из CH_3COCH_3 и C_2H_2) в присутствии KOR, где R — H или алкил) и последующей дегидрацией образовавшегося 2,5-диметилгексен-3-диола-2,5. Последний переводом его в сложный диэфир, нагреванием и обработкой HCl превращают в 2,5-дихлор-2,5-диметилгексен-3, дегидрохлорированием которого получают 2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидрофуран; этот продукт дегидратацией в паровой фазе также превращают в 2,5-диметилгексатриен-1,3,5. Я. К.

44472 П. Производство алкенилбензолов, галоидированных в ядре. Эймос, Содеркуист (Manufacture of nuclear halogenated alkenyl-benzene compounds. Amos James L., Soderquist Frederick J.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 499681, 2.02.54

Галоидированный в ядре алкенилбензол (I) получают пропусканием над дегидрирующим катализатором при 500—750° алкилгалоидбензола (II), алкильный радикал которого содержит 2—3 атома С. Наряду с I образуются небольшие кол-ва галоидоводорода. Последний нейтрализуют введением в паровую смесь после контактирования по крайней мере эквивалентного кол-ва NH_3 (III) или летучего азотистого основания, основность которого выше таковой аммиака. В частном случае исходный II перед контактированием смешивают по крайней мере с равным кол-вом водяных паров (IV) и в качестве основания применяют III. Метод может быть использован для получения хлорированных в ядре стиролов, в частности монохлорстирола (V). В последнем случае катализатор в основном состоит из активированной Al_2O_3, исходный этилхлорбензол перед контактированием смешивают с равным кол-вом VI и в качестве основания применяют III. Для выделения V конденсируют, охлаждая, смесь паров в холодильнике из черного металла и подвергают продукты р-ции вакуум-разгонке в присутствии небольших кол-в ингибиторов полимеризации. Я. Ш.

44473 П. Получение фенола. Армстронг, Белрингер, Бьюли, Брамунч, Джэксон, Уилкинс (Préparation du phénol. Armstrong Godfrey P., Bellringer Frederick J., Bewly Thomas, Bramwyche Peter L., Jackson Geoffrey W., Wilkins Frederick J.) [The Distillers Co. Ltd]. Франц. пат. 1071615, 2.09.54 [Ind. chim., 1955, **42**, № 453, 121 (франц.)]

Для получения фенола переводят кумол частично в гидроперекись окислением воздухом, разлагают с образованием фенола и ацетона, смесь нейтрализуют водн. щел. р-ром, фракционируют и кумол, не вступивший в р-цию, снова вводят в цикл. О. С.

44474 П. Получение фенолятов. Стюарт (Preparation of phenates. Stewart William T.) [California Researh Corp.]. Пат. США 2680097, 1.06.54

Реакцией фенолов с Ca- или Pb-основаниями в среде двухатомного спирта, содержащего ⩽6 атомов С, получают Ca- или Pb-феноляты. В частности, приведено получение маслорастворимых Pb-солей алкилфенолов взаимодействием алкилфенола с PbO или $Pb(OH)_2$ в этиленгликоле, удалением большей части этиленгликоля и прибавлением минер. масла. После этого удаляют остаток этиленгликоля и фильтруют реакционную смесь. В. У.

44475 П. Обесфеноливание. Стэнли, Дайнерстейн (Dephenolization. Stanley William E., Jr, Dinerstein Robert A.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2683752, 13.07.54

Обесфеноливание водн. р-ров, содержащих фенол (I), производят, экстрагируя I при pH <9 и поддерживая это значение pH р-ром, имеющим бо́льшее значение pH, напр. фракцией (A) кубового остатка разгонки продукта первой стадии оксосинтеза. Последний осуществляют взаимодействием олефина, содержащего 3—16 атомов С, с H_2 и CO при молярном отношении от 1 : 4 до 4 : 1 в присутствии Co-катализатора. A содержит следующие не растворимые в воде компоненты (в %): 10—50 альдегидов, 1—15 к-т, 5—40 сложных эфиров, до 10 спиртов, а также ацетали и продукты

конденсации. Из экстракта выделяют I, регенерированный A используют повторно. Б. М.

44476 П. Способ получения фенолов и кетонов (Procédé de préparation de phénols et de cétones) [Distillers Co. Ltd]. Швейц. пат. 294336, 16.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 21, 4724 (нем.)]

Обработкой гидроперекиси изопропилбензола при т-ре ~25° H_2SO_4 с конц-ией не ниже чем 50% получают фенол; в качестве побочного продукта образуется ацетон. Целесообразно применять 65%-ную H_2SO_4. В. У.

44477 П. Регулируемое разложение аралкилгидроперекисей. Фортёйн, Уотерман (Controlled decomposition of aralkyl hydroperoxides. Fortuin Jan Pieter, Waterman Hein Israel) [Shell Development Co.]. Пат. США 2671809, 9.03.54

При получении смеси фенола и ацетона разложением гидроперекиси кумола процесс ведут при 50—100° в присутствии сульфата 2-валентного металла правой подгруппы I группы,или II группы периодической системы. Я. Ш.

44478 П. Дезалкилирование 2,5-ди-(*трет*-алкил)-фенолов. Хотсон, Розенуолд (Dealkylation of 2,5—tert. Alkylphenol compounds. Hoatson James R., Rosenwald Robert H.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2676191, 20.04.54

Фенолы общей ф-лы I (R′ и R″— *трет*-алкилы, содержащие не более 8 атомов C; R— алкил) подвергают избирательному дезалкилированию до 3-*трет*-алкилфенола нагреванием I при 100—300° в присутствии кислотного катализатора дезалкилирования. В. У.

44479 П. Получение орто-замещенных фенолов, в частности орто-замещенных гидрохинонов. Гейдаш, Глейм (Production of ortho substituted phenols, particularly ortho substituted hydroquinones. Gaydasch Alexander, Gleim William K. T.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2681371, 15.06.54

Орто-замещенные фенолы получают р-цией фенолов, содержащих в орто-положении к оксигруппе атом H, с галоидным третичным алкилом, аллилом и бензилом в присутствии р-ров гидроокисей щел. металлов и следующих щел. восстановителей: гидросульфитов, сульфидов, дисульфидов, тиосульфатов и тионатов щел. и щел.-зем. металлов и аммония. В. У.

44480 П. Способ получения кетонов из ω-тригалоидметилзамещенных ароматических соединений. Зейферт, Венк (Verfahren zur Herstellung von Ketonen aus ω-trihalogenmethylsubstituierten aromatischen Verbindungen. Seifert Hans, Wenk Berthold) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 876690, 18.05.53 [Chem. Zbl., 1953, 124, № 47, 8208 (нем.)]

Способ состоит в р-ции ω-тригалоидзамещ. ароматич. в-в с ароматич. углеводородами в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса при низких т-рах (для уменьшения смолообразования), причем во время или по окончании р-ции вводят при нагревании воду или водяной пар. В этом процессе из $C_6H_5CCl_3$, C_6H_5Cl и $AlCl_3$ при 10—15° получают 4-хлорбензофенон. Аналогично получают: 4,4′-дихлорбензофенон, т. пл. 142—144°; 3,4-дихлорбензофенон, т. пл. 95°; бензофенон; 4-нитро-3-метоксибензофенон, т. пл. 103°; 4-хлорнафтилфенилкетон, т. пл. 77—78°. В. У.

44481 П. Получение хлорангидридов ароматических поликарбоновых кислот. Фостер, Солзберг (Preparation of aromatic polybasic acid chlorides. Foster Robert Everett, Salzberg Paul Lawrence)[E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2676187, 20.04.54

Хлорангидриды ароматич. поликарбоновых к-т получают р-цией в отсутствие воды при т-ре >150° Cl_2 с ароматич. карбоциклич. соединениями, содержащими соответствующее кол-во CH_3 или COOH-заместителей, непосредственно связанных с ароматич. ядром. В. У.

44482 П. Производство 2-окси-4-аминобензойной кислоты. Флемонс, Уилкинсон (Manufacture of 2-hydroxy-4-aminobenzoic acid. Flemons G. F., Wilkinson R. A.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 696132, 26.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 447 (англ.)]

1,2,4-$HOOC(OH)C_6H_3NH_2$ с хорошим выходом и хорошего качества получают нагреванием при перемешивании *м*-$NH_2C_6H_4OH$ с бикарбонатом щел. металла или NH_4-бикарбонатом в присутствии восстановителя (напр., $Na_2S_2O_4$) и активированного C, в автоклаве под N_2 при 110—120°/24,5—28 *ат*. Содержимое автоклава охлаждают, отфильтровывают осадок и промывают его водой, к фильтрату добавляют 5 н. HCl до pH 3,6, перемешивают 30 мин., отфильтровывают выпавший продукт (т. пл. 145°), промывают его водой и высушивают в вакууме при 20—25°. Я. К.

44483 П. Оксиамиды диоксибензойной кислоты. Хак (Hydroxy amides of dihydroxy benzoic acid. Huck John L. Jr) [Hoffman — La Roche Ltd]. Канад. пат. 501661, 20.04.54

Патентуются N-оксиалкиламиды гентизиновой к-ты, в частности, N-(β-оксиэтил)- и N-(β,β′,β″-триокси-*трет*-бутил)-амиды. Последний получают взаимодействием метилового эфира гентизиновой к-ты с три-(оксиметил)-аминометаном. Я. К.

44484 П. Способ получения гидразобензолов (Procédé pour la préparation d'hydrazobenzènes) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1067740, 17.06.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 5, 961 (франц.)]

Соответствующие нитробензолы восстанавливают с помощью гидразобензолов по меньшей мере до стадии азокси- или азобензолов, которые восстанавливают в гидразобензолы с помощью содержащего карбид железа, которое может содержать и Si. Процесс ведут по циклич. схеме, при которой 80% полученного гидразобензола используется для восстановления свежего кол-ва нитробензола. Я. К.

44485 П. Способ получения аминов. Скита, Штюмер, Эльбрехтер, Шнейдер, Остен, Циглер (Verfaren zur Herstellung von Aminen. Skita Aladar, Stühmer Werner, Elbrächter Ernst August, Schneider Kurt, Osten Horst von, Ziegler Wolfgang). Пат. ФРГ 901890, 18.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 25, 5626—5627 (нем.)]

Амины получают каталитич. восстановлением смесей из NH_4-соли и карбонильного соединения в жидкой фазе, в р-ре близком к нейтр. при нормальной т-ре и несколько повышенном давлении. Напр., три-(γ-фенилпропил)-амин (т. кип. 277°/13 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 119—120°) получают из коричного альдегида, ацетата аммония и H_2 в разведенном спирте, в присутствии Pt/$BaSO_4$-катализатора при 20° и 3,4 *атм*. Таким же образом получают этил-*бис*-(γ-фенилпропил)-амин, т. кип. 183—184°/3 *мм*; триэтиламин, трибутиламин, три-(3,7-диметилоктил)-амин, оксалат т. пл. 105—106°; ди-*втор*-бутиламин, диизопропиламин. А. Б.

44486 П. Аралкилфенилизопропиламины и их соли. Бамм (Aralkyl-phenylisopropylamines and salts thereof. Bumm E.) [Troponwerke Dinklage & Co.]. Англ. пат. 700722, 9.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 389 (англ.)]

Способ получения аминов (и их солей с к-тами) общей ф-лы $R'CH_2CH(CH_3)NHCHRCH_2CH_2R'$ (R — H или алифатич. углеводородный радикал с 1—5 атомами C, а R′— C_6H_5 или алкилфенильный радикал) со-

стоит в нагревании $C_6H_5CH_2CHBrCH_3$ с $C_6H_5(CH_2)_3NH_2$ в течение 4 час. при 100° и последующей обработке реакционной смеси эфиром, отделении осадка бромгидрата исходного амина и обработке фильтрата насыщ HCl эфиром, при этом образуется 1-фенил-2-пропил-(3'-фенилпропил)-аминхлоргидрат, т. пл. 211° (бромгидрат, т. пл. 225—226°). Аналогично получены: 1-фенил-2-пропил-(4-фенил-2-бутил)-аминхлоргидрат, т. пл. 159—160° (свободное основание, т. кип. 187°/12 *мм*), и 2-фенилэтан-1-карб-(3-фенил-2-пропил)-амид, т. пл. 93°. Я. К.

44487 П. Способ получения 3,6-псевдокумилендиамина. Понграц (Verfahren zur Darstellung von 3,6-Pseudocumylen diamin. Pongratz Alfred) [Lannacher Heilmittel G. m. b. H.]. Австр. пат. 176837, 25.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3334 (нем.)]

3,6-динитропсевдокумол-5-сульфокислоту восстанавливают Sn в кипящей HCl (к-те), с одновременным отщеплением сульфогруппы. Я. Ш.

44488 П. Получение N-замещенных 1,5-дифенил-3-аминопентанов. Скита, Штюмер, Каупман (Herstellung von N-substituierten 1,5-Diphenyl-3-aminopentanen. Skita Aladar, Stühmer Werner, Kaupmann Wilhelm). Пат. ФРГ 875947, 7.05.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 47, 8208 (нем.)]

N-замещенные 1,5-дифенил-3-аминопентаны образуются при каталитич. восстановлении оксима дибензальацетона (**I**) в присутствии карбонильных соединений. Напр., обработкой **I** водородом в присутствии ацетона и $Pt/BaSO_4$ в лед. CH_3COOH получают 1,5-дифенил-3-изопропиламинопентан, т. кип. 203,5—205°; хлоргидрат, т. пл. 160,5—161,5°; аналогично получают 1,5-дифенил-3-этиламинопентан, т. кип. 203—204°; хлоргидрат, т. пл. 149,5—150,5°. В. У.

44489 П. Способ получения производных β, β-дифенилэтиламина, дизамещенных у азота. Эйдебенц, Роснер (Verfahren zur Darstellung von am Stickstoff disubstituierten β, β-Diphenyläthylaminen. Eidebenz Emil, Rosner Gustaw-Adolf) [Chemiche Werke Albert]. Пат. ФРГ 894118, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3336 (нем.)

В доп. к герм. пат. 725844 восстановлением смеси дифенилацетальдегида (**I**) и вторичного амина или полученного из него основания Шиффа с HCOOH получают производные β,β-дифенилэтиламина, дизамещенные у N. Кипячением 1 моля **I** и 3 молей водн. р-ра $NH(CH_3)_2$ и HCOOH получают β,β-дифенилэтилдиметиламин; хлоргидрат, т. пл. 202°. Аналогично получают β,β-дифенилэтилдиэтиламин, т. кип. 185°/19 *мм*. В. У.

44490 П. Способ получения тетранитродихлор- и тринитротрихлордифениламина. Менхен (Verfahren zur Herstellung von Tetranitrodichlor-und Trinitrotrichlordiphenylamin. Maennchen Fritz) [Farbwerk Hoechst, vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 870112, 9.03.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 47, 8208 (нем.)]

Нитрованием 2,4-динитродифениламина (**I**) 50%-ной HNO_3 при 60—90° до 2,4, 2', 4',-тетранитродифениламина и пропусканием в реакционную смесь Cl_2 получают 2,4,2',4'-тетранитро-x,x'-дихлордифениламин, желтый порошок, т. пл. ~190°. Нитрованием **I** 50%-ной HNO_3 при 20° и аналогичной обработкой получают смесь изомерных 2,4,x-тринитро-x,x,x-трихлордифениламинов. В. У.

44491 П. Моно- и *бис-(трет*-аминоалкиламино)-*n*-бензохиноны. Каваллито (Mono- and bis-(tertiary aminoalkylamino)-p-benzoquinones. Cavallito Chester J.) [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2701247, 1.02.55

Патентуются производные бензохинона (и их соли с к-тами) общей ф-лы **I**, где группа N=B представляет ди-(низш.)-алкиламиногруппу, 1-пиридильный или 1-пирролидильный радикалы, Y — низший алкилен с 3—5 атомами C между двумя N-атомами, a Z — H, моно- или ди-(низш.)-алкиламиногруппу или же группу — NHYN = B, где Y и N = B имеют вышеуказанные значения. Указанные бензохиноны получают взаимодействием 2-(*трет*-аминоалкиламино)-*n*-бензохинонов (ф-ла **I**, в которой Z — H) в условиях мягкого окисления с 1 молем амина общей ф-лы RNH_2, R'' NH или H_2NYN = B, где Y и N = B имеют вышеуказанные значения, а R — низший алкил. Я. К.

44492 П. Способ получения органических диизоцианатов. Флорес (Method of producing organic diisocyanates. Flores Hector) [Monsanto Chemical Corp.]. Пат. США 2680130, 1.06.54

Хлоргидраты первичных аминов (алкил-, циклоалкил-, алкарил-, аралкил-, арил- и гидроарилдиаминов) вводят в р-цию с $COCl_2$ при 30—250° в присутствии жидкой смеси частично гидрированных ароматич. углеводородов с уд. в. 0,95—1,05 при 25°, полученной каталитич. гидрированием смеси твердых при нормальных условиях ароматич. углеводородов, кипящих выше 340°/760 *мм* и образующихся при синтезе дифенила пиролизом C_6H_6. В. У.

44493 П. Способ получения сульфиновых кислот. Бандель, Зинн (Verfahren zur Herstellung von Sulfinsäuren. Bandel Gottfried, Sinn Friedrich), [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 912092, 24.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11050—11051 (нем.)]

Сульфиновые к-ты получают восстановлением сульфохлоридов Fe в нейтр. или слабокислой среде. Из метансульфохлорида, Fe и конц. HCl получают метансульфиновую к-ту, которая при нагревании с 2,4-динитрохлорбензолом в спирте дает 2,4-динитрофенилметилсульфон, слабо желтые кристаллы, т. пл. 183—185°. Аналогично этансульфохлорид превращают в этансульфиновую к-ту и в 2,4-динитрофенилэтилсульфон, т. пл. 156°; бензолсульфохлорид в бензолсульфиновую к-ту, т. пл. 82—84°, получена ее Na-соль; *n*-хлорбензолсульфохлорид превращают в *n*-хлорбензолсульфиновую к-ту, т. пл. 96—98°, в Na-соль и в 2,4-динитро-4'-хлордифенилсульфон, т. пл. 168—168,5° (из лед. CH_3COOH). Полученные в-ва применяются в качестве катализаторов при полимеризации и как промежуточные продукты для фотографии при получении красителей, фармацевтич. продуктов и средств борьбы с вредителями. Ю. В.

44494 П. Реакция ортотиоэфиров со стиролом. Копенхейвер (Reaction of orthothioesters with styrenes. Copenhaver John W.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2677707, 4.05.54

Реакцией ортотиоэфиров со стиролом в присутствии кислого конденсирующего средства получают в-ва общей ф-лы $(R)n - C_6H_{5-n}CH(XR'') - CH_2 - C(XR'')_2R'$ (R — H или инертный заместитель; R' — H или остаток углеводорода; R'' — остаток спирта или фенола; X — O или S, причем по крайней мере один X — S; $n = 1$—5). Б. У.

44495 П. Способ производства 7-эфиров-1,2-ди-(низший алкил)-2-карбокси-1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантрена. Хогг (Process for the manufacture of a 1,2-dilower alkyl-2-carboxy-7-etherified hydroxy-1,2,3,4,9,10-hexahydrophenanthrene. Hogg John A.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2687426, 24.08.54

1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантрен, содержащий низший алкил в положении 2, этерифицированную карбоксигруппу COOR′ в положении 2 (R′— остаток спирта с числом атомов С не выше 7), этерифицированную 7-фенольную оксигруппу с числом атомов С в спиртовом остатке не выше 7 и низший алкиленовый радикал в положении 1, подвергают гидрированию 1 молем H_2 при т-ре между ~0° и 60° в присутствии Pd/C с целью перевода алкиленового радикала в положении 1 в алкил, не затрагивая двойной связи в положении 11,12 гексагидрофенантренового ядра. Я. К.

44496 П. Способ получения нитрофенилендиаминов. Маршалл (Process of preparing nitro phenylenediamines. Marschall Franz) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2687431, 24.08.54

Соли 2-фениламино-4-(2′-оксиэтил)-амино-5-нитробензолсульфокислоты со щел. металлами получают нагреванием в автоклаве при 140—160° соли 2-хлор-4-(2′-оксиэтил)-амино-5-нитробензолсульфокислоты со щел. металлом, анилина, воды и MgO в качестве в-ва, связывающего к-ту. В. У.

44497 П. Соли, полученные присоединением кислот (Acid addition salts) [Bristol Lab. Inc.]. Австрал. пат. 157780, 5.08.54

Для получения соединений общей ф-лы 1,3,4-$RC_6H_3[CH(R')ZR'']\ [O(CH_2)_2B]A$ (R и R″ — Н-атомы, галоиды, низшие алкилы или алкоксигруппы; R′ — Н или CH_3; Z — 2-валентный остаток бензола, тиофена, фурана или пиридина; В — диалкиламино-, 1-пирролидильная, 1-пиперидильная или 4-морфолинильная группа; А — лимонная, яблочная, винная, янтарная, малеиновая или фумаровая к-та) аралкилфенол общей ф-лы $RC_6H_3(OH)CHR'ZR''$ (R, R′, R″ и Z имеют вышеуказанные положения и значения) растворяют в инертном безводн., органич. р-рителе, переводят аралкилфенол в щел. фенолят и нагревают последний с хлоргидратом β-дизамещ. аминоэтилхлорида в присутствии едкой или углекислой щелочи до полного завершения р-ции этерификации, после чего в реакционную смесь вводят поликарбоновую к-ту и воду для растворения примесей и осаждения соответствующей соли основного эфира, которую перекристаллизовывают из гидроксилсодержащего растворителя. Я. К.

44498 П. Получение 2-хлор-4-метокси-5-нитротолуола и 2-хлор-4-метокси-5-аминотолуола. Роттшефер (Preparation of 2-chloro-4-methoxy-5-nitrotoluene and 2-chloro-4-methoxy-5-aminotoluene. Rottschaefer Bernard W.) [General Aniline & Film Corp.]. Канад. пат. 505619, 7.09.54

5-нитро-2,4-дихлортолуол (I) вводят при 65—80° в р-цию с алкоголятами (в частности, метилатом или этилатом) щел. металлов в кол-ве моль на моль, или берут несколько больше 1 моля алкоголята на 1 моль I. Р-цию ведут в среде спирта, соответствующ алкоголяту. В качестве патентуемых соединений упомянуты производные, содержащие алкоксигруппу с 1-2 атомами С, в частности 5-нитро-4-этокси-2-хлортолуол. А. Б.

44499 П. N-(3-алкокси-2-кетопропил)-*n*-аминобензойные эфиры и способ получения их. Уэйсблат-Магерлейн, Ролфсон (N-(3-alkoxy-2-ketopropyl)-p-aminobenzoate compounds and method of preparing same. Weisblat David J., Magerlein Barney J., Rolfson Stanley T.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2674617, 6.04.54

Патентуются соединения общей ф-лы *n*-$RCH_2COCH_2N(Z)C_6H_4CO\ [NHCH(COOR')CH_2CH_2CO]_nOR'$ (R — алкоксигруппа, R′— Н или алкил, Z — Н или $ArSO_2$ (Ar — арил), а n = 0 или 1), получаемые окислением в инертном водорастворимом р-рителе соединения общей ф-лы *n*-$RCH_2CHOHCH_2N(Z)C_6H_4CO\ [NHCH(COOR')CH_2CH_2CO]_n\ OR'$ хромовой к-той. Я. К.

44500 П. Новые производные диазоаминов, способ их получения и применения. Птикола, Ришар, Сюро, Рё (Nouveaux dérivés diazoaminés, procédé pour les fabriquer et leurs applications. Petitcolas Pierre, Richard André, Sureau Robert, Roe René) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1049221, 29.12.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 4, 763 (франц.)]

Диазо- или тетраазосоединения конденсируют с производными фенилглицинортокарбоновой к-ты, содержащими один или несколько атомов галогена, или одну или несколько алкильных или алкоксильных групп. Я. Ш.

44501 П. Арилзамещенные галогенсиланы (Aryl-substituted halogenosilanes) [British Thomson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 695761, 19.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 412 (англ.)]

Указанные силаны получают с хорошим выходом пропусканием смеси паров HX, RX и RH (R — арил, X — галоид) при 350—600° над тесной смесью Si с тонкоизмельченным Ag или Cu (катализаторы). Так, нагреванием смеси 0,67 моля C_6H_5Cl и 0,16 моля C_6H_6 в паровой фазе до ~350° и пропусканием ее с 0,17 моля HCl в течение 125 час. со скоростью 3—9 *см/сек* при 475—550°/8—8,75 *ат* над смесью из 90 вес.% порошкообразного Si (50% тонины 60—200 меш., 25% тонины 200—400 меш и 25% тонины >400 меш) и 10 вес.% медного пигментного порошка с чистой поверхностью (тонины ~2μ) получают с повышенным выходом $C_6H_5SiCl_3$ при пониженном образовании побочного продукта (0,65 моля на 1 моль $C_6H_5SiCl_3$ вместо 1,19 моля в отсутствии C_6H_6 в исходной смеси). Я. К.

44502 П. Получение диметилтолилхлорсилана. Барри, Гилки (Production of dimethyltolylchlorosilane. Barry Arthur J., Gilkey John W.) [Dow Corning Corp.]. Канад. пат. 508129, 14.12.54

Указанный продукт получают р-цией триметилхлорсилана с толуолом при т-ре между 300 и 500° в присутствии галогенида Al или B, причем по меньшей мере часть реагентов находится в конденсированной фазе. Я. К.

44503 П. Органотригалогеносиланы (Organo-trihalosilanes) [Cowles Chemical Co.]. Англ. пат. 700553, 2.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 413 (англ.)]

Патентуется произ-во алкилфенилтрихлорсиланов, содержащих 1 или 2 алкила с нормальной цепью, имеющих 4—12 атомов С, или алкилбензилтрихлорсиланов, содержащих 1 или 2 таких же алкила с 1—12 атомами С. Пентилбензилтрихлорсилан (т. кип. 133—136°/6 *мм*) получают обработкой $SiCl_4$ в сухом эфире смесью *о*- и *n*-пентилбензилмагнийхлорида в эфире с последующей после фильтрования отгонкой из фильтрата р-рителя и избыточного $SiCl_4$ и перегонкой остатка. Получены также трихлорсиланы (I): 3,5-дипентилфенил-I (т. кип. 163—170°/4 *мм*); *n*-гексилфенил-I (т. кип. 135—145°/2 *мм*); 3,5-диэтилбензил-I (т. кип. 140—160°/17 *мм*); *n*-бутилфенил-I (т. кип. 112—120°/4 *мм*); *n*-додецилфенил-I (т. кип. 200—207°/8 *мм*); *n*-лаурилфенил-I (т. кип. 175—193°/8 *мм*), метилбензил-I (т. кип. 120—155°/12 *мм*); этилбензил-I (т. кип. 124—177°/10 *мм*) и *n*-нонилбензил-I (т. кип. 165—170°/1 *мм*). Я. К.

44504 П. Получение замещенного нафтохинона (Production of substituted naphthoquinone) [Research Corp.]. Англ. пат. 712550, 28.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 2, 238 (англ.)]

Транс-2-метокси-4*a*-метил-4*a*, 5,8,8*a*-тетрагидронафтохинон-1,4 получают внесением в р-р *цис*-аддукта бутадиена-1,3 и 5-метокси-2-метилбензохинона в водн. щел. органич. р-рителе, напр. диоксане, затравки кристаллов *транс*-аддукта и прибавлением к-ты для нейтр-ции щелочи. В. У.

44505 П. (Нафтил)-амидиноалканы. Малифант, Оксли, Пик (Amidino substituted alkanes. Maliphant G. K., Oxley P., Peak D. A.) [Boots Rue Drug Co., Ltd].. Англ. пат. 692441, 3.06.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 436—437 (англ.)]

N-нафт-2′-иламидиноалканы общей ф-лы C_nH_{2n+1}-$CH_2C(=NH)NHC_{10}H_7$-2 (где n — целое число) или их соли с к-тами (напр., сульфокислые соли) получают нагреванием алкилцианида с алкил-, аралкил- или арилсульфокислыми солями 2-нафтиламина (I), 8 *г* $C_7H_{15}CN$ и 20,3 *г* I нагревают 3 часа при 190°, затем охлаждают и растворяют в спирте. Р-р обесцвечивают активированным углем, фильтруют и разбавлением фильтрата равным объемом воды выделяют *n*-толуолсульфонат N-нафт-2′-ил-1-амидиногептана (II), т. пл. 151°. Прибавлением 5 *экв* NaOH к водн. суспензии II, извлечением $CHCl_3$, удалением его и кристаллизацией остатка из смеси эфира с петр. эфиром получают N-нафт-2′-ил-1-амидиногептан, т. пл. 61°. Аналогично получены: N-нафт-2′-ил-1-амидиноэтан, т. пл. 79—80°; N-нафт-2′-ил-1-амидинопропан, т. пл. 64—66°; N-нафт-2-ил-1′-амидинобутан, т. пл. 62—64°; N-нафт-2′-ил-1-амидинопентан, т. пл. 72—74°; N-нафт-2′-ил-1-амидиногексан, т. пл. 59°; N-нафт-2′-ил-1-амидинооктан, т. пл. 74°; N—нафт-2′-ил-1-амидинононан, т. пл. 75°. В. У.

44506 П. Производство перекиси водорода (через производные антрахинона). Гаррис, Спрауэр (Production of hydrogen peroxide. Harris Charles R., Sprauer Jerome W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2668753, 9.02.54

В циклич. процессе получения H_2O_2, состоящем в гидрогенизации алкил- или тетрагидроалкилантрахинонов (или их смесей) до соответствующих антрагидрохинонов и окислении последних для получения H_2O_2 и регенерации исходных в-в, патентуется усовершенствование, заключающееся в применении на обеих стадиях (окисления и восстановления) в качестве р-рителя первичных или вторичных нониловых спиртов (или смеси первых и вторых), а также моно- или диметилнафталинов и их смесей. Я. Ш.

44507 П. Способ получения высших тетрагидрофурфурилалкилкарбоновых кислот. Блазер, Шерф (Verfahren zur Herstellung höherer Tetrahydrofurfurylalkylcarbonsäuren. Blaser Bruno, Scherff Werner) [Henkle & Cie G. m. b. H. Düsseldorf]. Пат. ФРГ 877762, 26.05.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 46, 7938 (нем.)]

В доп. к герм. пат. 859316 указанные к-ты получают, применяя в качестве исходных в-в гомологи тетрагидрофурфурилового спирта общей ф-лы $O-(CH_2)_3-CH-R-OH$ (R — алкил, содержащий не меньше 2 атомов C). Из 2-тетрагидрофурфурилпропилового спирта [гидроксильное число (ГЧ) 432] получают 2-тетрагидрофурфурилпропионовую к-ту, т. кип. 134—136°/4 *мм*; из 2-тетрагидрофурфурилбутилового спирта (ГЧ 363) получают α-этил-2-тетрагидрофурфурилпропионовую к-ту (кислотное число 343), т. кип. 170—190°/20 *мм*. Описанные к-ты применяют в качестве промежуточных продуктов. В. У.

44508 П. Получение α-ацетотетроновых кислот. Лейси (Production of alpha-acetotetronic acids. Lacey R. N.) [British Industrial Solvents, Ltd]. Англ. пат. 700186, 25.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 408 (англ.)]

Эфиры ацетоуксусной к-ты общей ф-лы CH_3COCH_2-$COOCR'R''COOR'''$ (R′ и R″ — атомы H, арилы, аралкилы, низшие алкилы или алкилены, являющиеся частью одного алициклич. кольца, R‴ — низший алкил) обрабатывают Na, K, алкилатом Na или K, $NaC(C_6H_5)_3$, $NaNH_2$ или NaH, в результате чего отщепляется спиртовая группа. Дикетен и $CH_3CHOHCOOC_2H_5$ дают в присутствии $(C_2H_5)_3N$ при 65—75° этиловый эфир 1-ацетоацетоксиэтанкарбоновой-1 к-ты, т. кип. 132—136°/14 *мм*, n_D^{20} 1,4350, превращаемый Na в кипящем $C_6H_5CH_3$ в α-ацето-γ-метилтетроновую к-ту (3-ацетил-4-окси-5-метил-2,5-дигидрофуранон-2), т. пл. 54—55°, т. кип. 120—126°/15 *мм* (фенилгидразон, т. пл. 165°). Получены также метиловый эфир ацетилацетоксифенилуксусной к-ты, т. пл. 56°, α-ацето-γ-фенилтетроновая к-та, т. пл. 104—105° (фенилгидразон, т. пл 157—158°), метиловый эфир 2-ацетилацетоксипропанкарбоновой-2 к-ты, т. кип. 118—125°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4400, α-ацето-γ, γ-диметилтетроновая к-та, т. пл. 64—65°, т. кип. 108—110°/12 *мм* (фенилгидразон, т. пл. 157,5—158°). Я. К.

44509 П. Новые производные малоновой кислоты и процесс их производства. Хегедюш, Грюснер (Novel malonic acid derivatives and process for the manufacture thereof. Hegedüs Balthasar, Grüssner Andreas) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2701804, 8.02.55

Для получения производных кумарина ф-лы I (в которой R′ — алкил с 1—3 атомами C, а R″ — низший алкил) конденсируют хлорангидрид ацетилсалициловой к-ты с производным малоновой к-ты общей ф-лы $[C_6H_5CH(R')]CM(COOR'')_2$ (M — щел. металл, а R′ и R″ имеют вышеуказанные значения), последующей обработкой продукта р-ции, отвечающего ф-ле o-CH_3-$COOC_6H_4COC(COOR'')_2CH(R')C_6H_5$, щел. алкоголятом в инертном р-рителе при т-ре несколько > 20°. Я. К.

44510 П. Производные пиридина. Плати, Веннер (Pyridine derivatives. Plati Tomas John, Wenner Wilhelm) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2676967, 27.04.54

Взаимодействием 1-(низший алкил)-3-бензоил-4-окси-4-фенилпиперидина, 1-(низший алкил)-3-галоидбензоил-4-окси-галоидфенилпиперидина, 1-(низший алкил)-3-(низший алкоксибензоил)-4-окси-4-(низший алкоксифенил)-пиперидина или 1-(низший алкил)-3-(низший алкилбензоил)-4-окси-4-(низший алкилфенил)-пиперидина с избытком $(CH_3CO)_2O$ при ≤ 100°, а затем нагреванием смеси при 120—170° получают, соответственно, 3-метил-2,4-дифенилпиридин, 3-метил-2,4-ди-(галоидфенил)-пиридин, 3-метил-2,4-ди-(низший алкоксифенил)-пиридин или 3-метил-2,4-ди-(низший алкилфенил)-пиридин. В. У.

44511 П. Синтез триптофана и родственных соединений. Мо, Уорнер (Synthesis of tryptophane and related compounds. Moe Owen A., Warner Donald T.) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 494069, 30.06.53

Соединения общей ф-лы (I), в которой R — карбоксиалкил, R′ — карбоксиалкил или нитрил, а R″ — ациламиногруппа, получают взаимодействием фенилгидразина с соединениями общей ф-лы $RC(R')(R'')CH_2CH_2CHO$ с последующей циклизацией образовавшегося фенилгидразона при т-ре кипения в присутствии смеси водн. спирта и H_2SO_4 в качестве катализатора; в частности, получают этиловый эфир α-ацетамидо-α-карбэтокси-β-(3-индол)-пропионовой к-ты взаимодействием фенилгидразина с γ,γ-дикарбэтокси-γ-ацетамидомасляным альдегидом и циклизацией фенилгидразона при т-ре кипения в присутствии разб. водн. H_2SO_4. Я. К.

44512 П. Способ получения N-алкилзамещенных 1,2,3,4-тетрагидрохинолинов и N-алкилзамещенных

1, 2, 3, 4 - тетрагидроизохинолинов. **Лефлер, Фрейфелдер** (Method of preparing N-alkyl-substituted-1,2,3,4-tetrahydroquinolines and N-alkyl-substituted-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines. Leffler Marlin T., Freifelder Morris) [Abbot Laboratories]. Канад. пат. 493115, 26.05.53

Указанные в-ва, в которых алкил—1-валентный радикал с 10—18 атомами С, получают гидрированием соответствующих алкилхинолиний- или алкилизохинолиний галогенидов H_2 в присутствии скелетного Ni и едкой щелочи, в частности, NaOH (не менее 1 моля на 1 моль галогенида) при 20—100° и 35—120 *ат*. В указанных условиях N-*н*-тетрадецил- и N-*н*-гексадецилизохинолинийгалогениды дают N-*н*-тетрадецил- и N-*н*-гексадецил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины. Я. К.

44513 П. *о*-Оксидигидрохинолинкарбоновые кислоты (*o*-Hydroxy-dihydro-quinoline carboxylic acids) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 700729, 9.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 410 (англ.)]

Для получения 7-окси-1,2-дигидрохинолин-6-карбоновых к-т, содержащих в положении 4 насыщ. алкил, приливают медленно, напр., $CH_3CO - CH = CH_2$ к р-ру Na-соли *п*-аминосалициловой к-ты в CH_3OH при 30—35°, размешивают в течение 1 часа, поднимая т-ру до 55°, отгоняют CH_3OH, остаток растворяют в воде и подкислением CH_3COOH выделяют 7-окси-4-метил-1,2-дигидрохинолин-6-карбоновую к-ту, т. пл. 203—205°. В. У.

44514 П. Способ получения производных 1,3-диоксана. Фукс, Вагнер (Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dioxanverbindungen. Fuchs Otto, Wagner Hans) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 870116, 9.03.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 46, 7940 (нем.)]

Производные 1,3-диоксана получают нагреванием многоатомных спиртов (напр., пентаэритрита) с альдегидами (CH_2O) или кетонами (ацетоном) или их образующими соединениями в присутствии кислых катализаторов под давлением, а также в присутствии инертных жидкостей, напр. воды; при этом образуются циклич. ацетали или кетали. В. У.

44515 П. Производные пиримидина. Слай (Pyrimidine derivatives. Sly G.). Австрал. пат. 158661, 23.09.54

Производные пиримидина общей ф-лы: $R^1 R^2 CCON(R^3)CH_2NHCO$ (R^1 — моноциклич. карбоциклич. радикал, R^2 — алкил, R^3 — H или алкил $\leqslant C_4$) получают гидрированием соединений ф-лы R^1R^2 $CCON(R^3)CH(OR^4)NHCO$ (R^1, R^2 и R^3 — вышеуказанные заместители, R^4 — алкильный, алкенильный или аралкильный остаток). М. К.

44516 П. 2-фенацилпиримидины и способы их получения. Смит, Рот (2-Phenacylpyrimidines and methods of preparing the same. Smith James M., Jr, Roth Barbara) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 500635, 16.03.54

Патентуются соединения общей ф-лы $RCOCH_2 - C{=}NCN = CH - CR''N$ (R — арил, R′ — H или алкил, а R″ — H, OH или алкил) и способ их получения р-цией ароилацетамидина при нагревании с ацеталем β-алкоксиакролеина, ацилацетоном или эфиром ацилуксусной к-ты в инертной безводн. органич. жидкости. В частности, упомянуто получение 2-фенацилпиримидина из бензоилацетамидина и диэтилацеталя β-этоксиакролеина и 2-фенацил-4,6-диметилпиримидина из бензоилацетамидина и ацетилацетона. Я. К.

44517 П. Способ получения химических продуктов (производных тетрагидропиримидиндиона). Пейпеш, Шрёдер (Method of producing new chemical products and the chemical products resulting from said method. Papesch Viktor, Schroeder Elmer F.) [G. D. Searle & Co.]. Канад. пат. 502708, 18.05.54

1,3-дизамещенный - 6 - амино - 1,2,3,4-тетрагидропиримидиндион-2,4 общей ф-лы $CH = C(NH_2) - N(R) - CO - N(R') - CO$ (R и R′ — алкил, циклоалкил или аралкил, причем один из них содержит $\geqslant 3$ атомов C) получают р-цией производного мочевины общей ф-лы $R - NH - CO - NH - R'$ с $(CH_3CO)_2O$ и циануксусной к-той при нагревании и обработкой полученного продукта щелочью. В частности, описано получение 1,3-диалкил- и 1,3-диаралкил-6-амино-1,2,3,4—тетрагидропиримидиндионов-2,4. В. У.

44518 П. 7-Анилино-9-бром-4,5-диметил-2-фенилперимидинон-6 и соли его сульфокислот со щелочными металлами. Сартори (7-anilino-9-bromo-4,5-dimethyl-2-phenylperimidine-6-one and alkali metal sulfonates thereof. Sartori Mario F.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2680114, 1.06.54

Нагреванием бензальдегида, NH_3 и 5-амино-6-бром-8-анилино-2,3-диметил-1,4 нафтохинона получают 7-анилино-9-бром-4,5-диметил - 2 - фенилперимидинон-6 ф-лы I. Кольцо А в I может быть свободно или содержать в любом положении сульфогруппу (свободную или в виде соли со щел. металлом). В. У.

44519 П. Получение некоторых замещенных имидазолов. Лосон (Preparation of certain substituted imidazoles. Lawson Julian K., Jr) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2710870, 14.06.55

Имидазолы общей ф-лы $CH = CH - N = C(R) - NR'$ (R—винил или оксиэтил; R′—H или C_{1-5}-алкил) получают превращением этиленциангидрина при обработке сухим CH_3OH и сухим HCl-газом в хлоргидрат иминометилового эфира β-оксипропионовой к-ты, затем р-цией последнего с диметилацеталем алкиламиноацетальдегида или диметиламиноацеталем, обработкой водой и HCl, выпариванием полученного р-ра при pH ~9 и дегидратированием остатка. В. У.

44520 П. Получение производных имидазола. Бёрингер, Бёрингер, Либрехт, Либрехт (Production of derivatives of imidazole. Boehringer A., Boehringer E., Liebrecht I., Liebrecht J.) [Boehringer Sohn C. H.]. Англ. пат. 713133, 4.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, i 414 (англ.)]

Замещенные имидазолы, содержащие ароматич. или гетероциклич. конденсированное кольцо и H или любой органич. остаток при N_1 или в положении C_2, получают конденсацией соответствующего *о*-диамина с альдегидом RCHO (R — H или любой органич. остаток) или с его бисульфитным соединением или ацеталем и последующим нагреванием продукта конденсации с ароматич. нитросоединением. Путем постепенного прибавления C_6H_5CHO к *о*-$C_6H_6(NH_2)_2$ в спирте при —15° получают монобензилиденовое соединение, превращаемое посредством $C_6H_5NO_2$ при т-ре его кипения, или посредством *м*-$C_6H_4(NO_2)_2$ при 150° в 2-фенилбензимидазол (85%), т. пл. 284—286°. Описано получение 2-дифенил (т. пл. 112—113°), 2-изопропил (т. пл. 225—226°), 2-фурил- (т. пл. 287°), 2-фенил- (т. пл. 284—285°) и 2-(4′-окси-3′-метоксифенил)-бензимидазол (т. пл. 219—

221°), а также 8-фенилтиофиллин, возгоняющийся без плавления при т-ре выше 225°. Я. К.

44521 П. **Способ производства меламина** (Procédé de fabrication de mélamine) [Soc. des Produits Azotés). Франц. пат. 1069736, 12,07.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 1, 112 (франц.)]

Водный р-р цианамида и (или) дициандиамида распыляют в газовую среду с т-рой между 200 и 300°. Полученный меламин не содержит побочных продуктов. Я. К.

44522 П. **Способ получения меламина. Кёлер** (Verfahren zur Herstellung von Melamin. Köhler Rudolf) [Henkel und Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 870559, 16.03.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 46, 7940 (нем.)]

Меламин получают нагреванием дициандиамида (I) или $NCNH_2$ в автоклаве под давлением, причем в массе I или $NCNH_2$ включены в большом кол-ве формованные индиферентные материалы, напр., Fe-пластины или куски. Благодаря этому избегают опасного повышения т-ры. В. У.

44523 П. **Способ получения 2,4,6-три(алкиленамино)-1,3,5-триазинов. Хейна, Шумахер** (Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-tri-(alkylenamiino)-1,3,5-triazinen. Heyna Hans, Schumacher Willy) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 889748, 14.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 20, 4521 (нем.)]

Галоидангидриды циануровой к-ты вводят в р-цию с α, β -алкилениминами в присутствии безводн. NH_3 в качестве связывающего к-ту агента. Пропусканием NH_3 при 30—60° через р-р хлористого циануря и этиленимина в бзл. получают 2,4,6-три-(этиленамино)-1,3,5-триазин — бесцветный порошок, легко растворимый в холодной воде и разлагающийся при 150°. Продукты служат вспомогательными в-вами в текстильной пром-сти. Я. К.

44524 П. **Способ получения ксантина и алкил- и арилксантинов. Бёрингер, Бёрингер, Либрехт, Либрехт** (Process for the production of xanthine and alkyl- and aryl-xanthines. Boehringer A., Boehringer E., Liebrecht I., Liebrecht J.) [Boehringer Sohn C. H.]. Англ. пат. 695383, 12.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 411 (англ.)]

Одноступенчатый процесс, в котором 5-изонитрозо-4-амино-2, 6-дикетогексагидропиримидин (I) или его производные, замещ. в положениях 1- и (или) 3-алкильными или арильными группами, восстанавливают (при ~ 100°) серой в присутствии H_2S, H_2SO_3, их солей, пиросульфита или гипосульфита и соединения HCONHR (R — H, алкил или арил), после чего смесь нагревают до 170—180° для замыкания кольца и образования соответствующего ксантина. Так, 375 г $Na_2S_2O_5$ вводят при 80° в суспензию 1700 г I в $HCONH_2$, содержащего ~5% HCOOH (повышение т-ры до ~100°) спустя 15 мин. нагревают смесь 20 мин. при 170—180°: по охлаждении получают 1450 г ксантина (выход 96% теор.). Я. К.

44525 П. **Производные оксазолинов** (Oxazoline derivatives) [F. Hoffmann — La Roche and Co. A.-G.]. Австрал. пат. 157651, 29.07.54

Производные оксазолинов, содержащие остаток этерифицированного β-фенилсерина (I), получают следующими изменениями молекулы I: нитрованием в пара-положение фенильного ядра, р-цией с иминоэфиром для образования оксазолинового кольца и восстановлением карбалкоксигруппы для получения соответствующего спирта. В. У.

44526 П. **Способ получения пиразолонов и продукты, полученные по этому способу** (Procédé pour la préparation de pyrazolones et produits conformes à ceux obtenus pae ce procédé) [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1027309, 11.05.53 [Ind. Chim., 1954, **41**, № 440, 80 (франц.)]

Пиразолоны со свободной аминогруппой получают конденсацией арилгидразинов с амидом ацетоуксусной к-ты. Они служат полупродуктами для азокрасителей. Я. К.

44527 П. **Производство меркаптоарилтиазолов** (Manufacture of mercapto aryl thiazoles) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 700339, 25.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 411 (англ.)]

Меркаптоарилтиазолы (в частности, меркаптобензтиазол), получаемые р-цией ариламинов (в частности, $C_6H_5NH_2$) с CS_2 и S, очищают путем продувания воздуха через их р-р в водн. едкой щелочи с последующим подкислением и фильтрованием. Так, смесь (в вес. ч.) 348 $C_6H_5NH_2$, 354 CS_2 и 120 S нагревают несколько часов при 260—265°/73,5 *am* и после продувки воздухом массу передают при 60° в 6500 воды и 50%-ную водн. NaOH (260 вес. ч.); смесь оставляют на 1 час, отделяют отстоявшуюся жидкость, продувают ее воздухом 2 часа при ~ 60° и подкисляют: выход 2-меркаптобензтиазола 99%, т. пл. 170—172,5°; без продувки — выход 95,9% продукта с т. пл. 165—167,5°. Я. К.

44528 П. **Получение производных фентиазина** (Improvements in or relating to phenthiazine derivatives) [Soc. Des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Инд. пат. 49719, 9.02.54

N-алкиламинофентиазины получают: превращением соответствующих 10-галоидалкилфентиазинов в амины; восстановлением 10-цианалкилфентиазинов и р-цией соответствующих фентиазинов с N-фталимидоалкилгалогенидами и расщеплением полученных продуктов. В. У.

44529 П. **Получение серусодержащих триазинов. Ромер, Кайзер** (Preparation of sulfur containing triazines. Roemer John J., Kaiser Donald W.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 506938, 2.11.54

Реакционные смеси, содержащие тиоаммелин и соли дитиоаммелида, получают обработкой металлич. соли дициангуанидина H_2S под давлением при 60—200°. В частности, указано получение смеси, содержащей тиоаммелин и K-соль дитиоаммелида обработкой K-соли дициангуанидина молярным избытком H_2S в инертной (водн.) среде под давлением при 80—150°. В. У.

См. также: синтез 43071, 43079, 43083, 43104, 43111, 43128, 43129, 43162, 43168, 43206, 43489, 43566—43573, 43577, 43580, 43584—43586, 43654, 43719, 43732, 44234—44236, 44238, 44279, 44280, 44291—44299, 44302, 44303, 44309, 44319—44321, 44664, 45057

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

44530. **Некоторые данные о производстве красителей в Индии. Таваклей** (Some observations on the manufacture of dyes in India. Tawakley M. S.), Bombey Technologist, 1953, **3**, May, 11—15 (англ.)

44531. **О некоторых жирорастворимых красителях. Неббия** (Su alcuni coloranti solubili nei grassi. Nebbia Giorgio), Boll. Lab. chim. provinc., 1953, **4**, № 1, 20—23 (итал.)

Исследованы максимумы и минимумы поглощения следующих красных, оранжевых и желтых азокрасителей (I), применяемых для подделки каротина в парфюмерной и пищевой пром-сти (поглощение измерялось в 1%-ном бензольном р-ре фотометром Бекмана): $C_6H_5N = NC_6H_4NH_2$ ($\lambda_{макс}$ 378 *мμ*, ε 1250); $C_6H_5N = NC_6H_4$-*n*$N(CH_3)_2$ ($\lambda_{макс}$ 410 *мμ*, ε 1250); бензолазо-2-

нафтола ($\lambda_{макс}$ 480 *мμ*, ε 550); бензол-(1-азо-1)-бензол-(4-азо-1)-нафтола-2 ($\lambda_{макс}$ 350 и 510 *мμ*, ε 350 и 750); толуол-(2-азо-5)-толуол-(2-азо-1)-нафтола-2 ($\lambda_{макс}$ 360 и 530 *мμ*, ε 250 и 550); 1-(бензолазо)-2-нафтиламина ($\lambda_{макс}$ 350 и 450 *мμ*, ε 350 и 550); 1-(*о*-толуолазо)-2-нафтола ($\lambda_{макс}$ 490 *мμ*, ε 600). Для технич. каротина $\lambda_{макс}$ 440, 460 и 485 *мμ*, ε 1300, 1500 и 1300. Отличить каротин от I можно также по цветным р-циям: спирт. р-ры I под действием к-т изменяют цвет, вследствие образования солей, бензольные р-ры под действием конц. H_2SO_4 остаются красными, тогда как р-ры каротиноидов становятся синезелеными. Исследованы токсичность и канцерогенные свойства I, оказавшиеся равными нулю или ничтожными. З. Б.

44532 Д. О зависимости между строением и светопрочностью нерастворимых азокрасителей. Набойкин Ю. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1955

44533 П. Не растворимые в воде моноазокрасители и способ их получения (Colorants mono-azoïques insolubles dans l'eau et procédé de préparation de ces colorants) [Naphtol-Chemie Offenbach]. Франц. пат. 1070913, 19.08.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 387 (франц.)]

Нерастворимые в воде моноазокрасители получают сочетанием диазосоединений аминов общей ф-лы $H_2N—C_6H_4—SO_2N(R)(R^1)$ (R и R^1—алкилы с общим числом атомов C⩾5, которые могут также образовать с атомом N гетероциклич. кольцо, аралкилы, арилы или гидроароматич. группы; бензольное кольцо содержит еще не менее одного алкоксила, аралкокси- или арилокси группы) с ариламидами ацилуксусных к-т общей ф-лы (I) (R^2 — алкил или алкоксил; R^3— алкоксил или галоид; R^4 — алкил, алкоксил или галоид; R^5 — алкил или арил; при условии, что R^3 — галоид и R^4 — алкил или алкоксил или R^3— алкоксил, а R^4 — галоид, когда R^2 — алкоксил и R^3— галоид и R^4 — алкоксил, если R^2 — алкил). Красители окрашивают нитроцеллюлозные и ацетилцеллюлозные лаки, жиры и ацетилцеллюлозу в массе в желтые до оранжевых тона. Ю. В.

44534 П. Азокрасители (Nouveaux colorants azoïques) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1038895, 2.10.53 [Teintex, 1954, **19**, № 4, 303 (франц.)]

Патентуются дисазокрасители общей ф-лы (I) (R— фенил или нафтил, возможно, замещ.). Они окрашивают кожу растительного или полухромового дубления в коричневые цвета. О. С.

44535 П. Дисазокрасители, обрабатываемые металлами, их получение и применение (Colorants disazoïques métallisables, leur préparation et leur application) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1083773, 12.01.55 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 576 (франц.)]

Для получения обрабатываемых металлами дисазокрасителей бисдиазотируют 1 моль 4,4'-диамино-3,3'-диокси-6,6'-дисульфодифенил-1,1-мочевины и сочетают 1 моль полученного бисдиазосоединения с 2 молями нафтола, не содержащего карбоксильных или сульфогрупп и сочетающегося в орто-положении к оксигруппе. Красители дают на хлопке и регенерированной целлюлозе фиолетово-красные, фиолетовые, синие и коричневые окраски, которые после обработки Cu-солями на волокне становятся очень прочными к стирке и свету. О. С.

44536 П. Способ получения полиазокрасителей. Хусс, Хаппе, Зиберт, Вейссерт (Verfahren zur Herstellung von Polyazofarbstoffen Huss Richard, Happe Wilhelm, Siebert Arthur, Weissert Josef) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning] Пат. ФРГ 904335, 18.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 2, 461 (нем.)]

Полиазокрасители получают сочетанием моноазокрасителя, полученного из 1-амино-8-нафтол-моно- или -дисульфокислоты или их 3'- или 4'-аминобензоиламинопроизводных и резорцина (I) с 2 молями диазосоединений, из которых по крайней мере одно должно быть диазотированной аминодифениламинсульфокислотой. Описаны красители следующего строения: а) 4-аминодифениламин-2-сульфокислота (II) 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота (III)→ I ←*n*-нитроанилин; б) 4-амино-2',4'-динитродифениламин-6'-сульфокислота → → III → I ← сульфаниловая к-та; в) 1-амино-2-метил-3-хлорбензол-5-сульфокислота → III → I ← II. Красители «а», «б» и «в» окрашивают кожу соответственно в темный красно-коричневый, красновато-желтокоричневый и темный красно-коричневый цвет. В. У.

44537 П. Способ получения металлсодержащих азокрасителей. Бюлер, Мозер (Verfahren zur Herstellung metallhaltiger Azofarbstoffe. Bühler Arthur, Moser Eduard) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 882451, 9.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4730 (нем.)]

Металлсодержащие азокрасители (I) получают р-цией моноазокрасителей (II), не содержащих SO_3H- и COOH-групп, общей ф-лы $CH_3·C=N—N(R')—C(OH)=C—N=N—R(OH)·SO_2X$ (III) (R — ароматич. остаток бензольного ряда, содержащий в орто-положении к азогруппе оксигруппу; R'— алкил с 4—18 атомами C; X — аминогруппа или низший алкил) или смесей двух различных, обрабатываемых металлом II, из которых один должен соответствовать ф-ле III а другой ф-ле $CH_3·C=N—N(R''')—C(OH)=C—N=N—R''·OH$ (IV) (R'' — бензольный остаток, не содержащий SO_3H-, COOH- и SO_2NH_2-групп и содержащий в орто-положении к азогруппе оксигруппу; R''' — алкил не менее чем с 4 атомами C), с комплексными Co- или Cr-соединениями ароматич. ортооксикарбоновой к-ты (преимущественно салициловой к-ты), причем на 1 моль II приходится <1 атома Co или Cr. Красители аналогичного строения получают р-цией II, содержащих 1 атом Co или Cr на 1 моль красителя в комплексной связи, с не содержащими металла II, причем строение II должно соответствовать ф-ле III или IV. 35,2 ч. красителя из 2-аминофенол-5-сульфамида (V) → 1-*н*-бутил-3-метил-5-пиразолона (VI) растворяют в 2000 ч. воды и обрабатывают 125 ч. р-ра хромсалициловокислого Na (содержание Cr = 2,6%). После 6-часового кипячения Cr-содержащий азокраситель высаливают и нейтрализуют; он окрашивает шерсть в оранжевый цвет. Аналогичные красители получают хромированием красителей (указаны строение красителя и цвет, в который он окрашивает шерсть): 2-аминофенол-4-сульфамид (VII) → 1-*н*-октил-3-метил-5-пиразолон (VIII), оранжевый; 6-нитро-2-аминофенол-4-сульфамид (IX) → VIII, оранжевый; 5-нитро-2-аминофенол (X) → VI, красный; смесь X → VI и V → VI или VII → VI, красный; 4-нитро-2-аминофенол → VI, красновато-оранжевый; 2-аминофенол-4-метилсульфон (XI) → VI, оранжевожелтый; VII → 1-*н*-гексил-3-метил-5-пиразолон (XII), оранжевый; смесь VII→VI и IX → VIII, оранжевый. Аналогично металлизированием р-ром $CoSO_4$ при 75—80° получают красители: V → VI, оранжевый; XI → VI, красновато-желтый;

VII → VIII, красновато-желтый; смесь X → VI и VII → VI, красновато-коричневый; VII → XII или VII → 1-(2-этилгексил)-3-метил-5-пиразолон, коричневато-желтый. I обладают хорошими прочностями. Ц. Г.

44538 П. Кобальт- и хромсодержащие моноазокрасители (Cobaltiferous and chromiferous monoazo-dyestuffs) [Ciba A.-G.]. Австрал. пат. 161543, 17.03.55

Моноазокрасители общей ф-лы (I) (R — H, алкил, галоид, нитро- или ациламиногруппа; R′ — H, галоид, алкил, алкоксил или сульфоэфирная группа; R″ — сульфамидная группа; причем, если R″ — незамещ. сульфамидная группа то R или R′ — H) обрабатывают Co- или Cr-отдающими средствами с таким расчетом, чтобы в получаемом металлсодержащем азокрасителе присутствовало <1 атома Co или Cr на 1 моль красителя в комплексной связи. В. У.

44539 П. Трисазокрасители, их медные комплексы и способ их получения (Trisazo dyestuffs, their copper complex compounds and process for their manufacture) [Sandoz, Ltd]. Англ. пат. 722949, 2.02.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 195—196 (англ.)]

Cu-комплексы трисазокрасителей общей ф-лы (I) (R — арилен, содержащий в орто-положении к азогруппе, связанной с нафталиновым ядром, группу, образующую с металлами комплексы; один R′— H, другой R′ — SO_3H; R″— H или аминогруппа, могущая быть алкилированной, арилированной или ацилированной; R‴— арил; n = 1, 2 или 3; OH-группа находится в орто-положении к связанной с нафталиновым ядром азогруппе, а последняя находится в пара-положении к азогруппе, связанной с ядром дифенила) окрашивают хлопок в зеленые до оливковых цвета. Бисдиазотируют бензидин-3-сульфокислоту и сочетают с 1 молем ацетоацетанилида, растворенного в разб. NaOH, а затем с 1 молем 2-метокси-1-нафтиламин-6-сульфокислоты. Полученный аминодисазокраситель вновь диазотируют и сочетают с N-фенил-И-кислотой в присутствии пиридина. Cu-комплекс образовавшегося трисазокрасителя получают кипячением последнего с аммиачным р-ром $CuSO_4$. Полученный комплекс красителя окрашивает целлюлозу в яркий зеленый цвет. В. У.

44540 П. Получение серусодержащих кубовых красителей (Manufacture of vat dyestuffs containing sulphur) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Англ. пат. 722575, 26.01.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 196 (англ.)]

Кубовые красители, полученные нагреванием продуктов р-ции антрона и глиоксаля в щел. плаве (англ. пат. 299972; ISDC 1929, 45, 89), обрабатывают S-содержащими средствами, напр., галоидпроизводными S, сульфидами или тиосульфатами щел. металлов, в присутствии кислотных конденсирующих средств (за исключением галоидопроизводных 3-валентных металлов), напр., H_2SO_4 или $ClSO_3H$. Полученный, по англ. пат. 299972, из продукта р-ции 2-хлорантрона с глиоксалем, фиолетовый краситель прибавляют к смеси H_2SO_4 и хлористой серы, нагревают 1—5 час. при 70—80° и получают оливковый кубовый краситель. В. У.

44541 П. Получение несимметричных индигоидных красителей (Manufacture of asymmetrical indigoid dyestuffs) [Ciba Ltd]. Англ. пат. 723468, 9.02.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, №5, 263 (англ.)]

Конденсацией 5-алкокси-6-хлор-3-окситионафтена с другим окситионафтеном (или его анилом) или изатином получают светопрочные индигоидные красители. Фиолетово-красный краситель ф-лы (I) получают нагреванием при 80—90° 5-метокси-6-хлор-3-окситионафтена (полученного из 4-метокси-3-хлоранилина через его тиогликолевую к-ту) с 6-хлор-3-окситионафтеном в хлорбензоле. В. У.

44542 П. Антрахиноновые кубовые красители. Мергели (Anthraquinone vat dyestuffs. Moergeli Eduard) [Ciba A.-G.]. Пат. США 2706731, 19.04.55

Патентуются антрахиноновые кубовые красители общей ф-лы (I) (R — 2-фторфенил, 2-фтор-4-хлорфенил или 2-фтор-5-хлорфенил). В. У.

44543 П. Производные 1,5-диокси-8-нитро-4-аминоантрахинона (1,5-Dihydroxy-8-nitro-4-aminoanthraquinone compounds) [Eastman Kodak Co.]. Англ. пат. 722367, 26.01.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 196 (англ.)]

Конденсацией 1,5-диокси-4,8-динитроантрахинона (I) с ариламином общей ф-лы $R(R')C_6H_3NH_2$ (R — окси-C_{1-3}-алкил, диокси-C_{2-3}-алкил или группа $(OCH_2CH_2)_n$— OR″; R′— H, Cl, OH, OCH_3 или CH_3; R″— H или C_{1-2}-алкил; n = 1—4) получают синие дисперсные красители с хорошими прочностями к свету и газам, выделяющимся в процессе горения. Кипячением I и *о*-аминофенилэтилового спирта в течение 7 час. в амиловом спирте получают краситель — 1,5-диокси-8-нитро-4-(*о*-β-оксиэтилфениламино)-антрахинон. В. У.

44544 П. Антрахиноновые производные (Antrhaquinone compounds) [Eastman Kodak Co.]. Англ. пат. 716688, 13.10.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 1, 59 (англ.)]

Конденсацией 1,5-дигалоид-4,8-диоксиантрахинона с ариламином общей ф-лы $H_2N — C_6H_3(R)R'$ (R — моноокси-C_{1-3}-алкил или диокси-C_{2-3}-алкил; R′ — H, CH_3, OH, OCH_3 или Cl) получают синие дисперсные красители, стойкие к свету и к газам, выделяющимся в процессе горения. Краситель 1,5-диокси-8-фтор-4-(*о*-β-оксиэтилфениламино)-антрахинон получают нагреванием 1-хлор-4,8-диокси-5-фторантрахинона с избытком *о*-амино-β-фенилэтилового спирта при 160—170° в течение 4 час., прибавлением C_2H_5OH и выливанием в разб. HCl. В. У.

44545 П. Производные антрона, их получение и применение (Nouveaux dérivés de l'anthrone, leur préparation et leur emploi) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1083698, 11.01.55 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 575 (франц.)]

Производные антрона получают р-цией ацилирующего средства, способного отдавать ацил — остаток одноосновной алифатич. карбоновой к-ты, преимущественно низшей, с антронами, содержащими в положении 1,9 5-членный гетероцикл, а также аминогруппу в α-положении 6-членного цикла антрона, не связанного с

гетероциклом. Последний содержит, предпочтительно, 2 атома N или 1 атом N и 1 атом S или 1 атом S. Полученные в-ва, содержащие низшие ацильные группы, окрашивают ацетилцеллюлозные и полиамидные волокна в желтый цвет, очень прочный к свету. Соединения, содержащие высшие ацильные группы, пригодны для окраски жиров, масел и восков. О. С.

44546 П. Кубовые красители — производные дибензантрона. Стролп, Гаррис (New dibenzanthrone vat dye compounds. Straley James M., Harris Raymond C.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2716124, 23.08.55

Патентуются дибензантроновые соединения общей ф-лы (I) (R — H, метил или циан; R' и R'' — H или метил). В. У.

44547 П. Продукты конденсации аминоантрахинонов и галоидированных дибензантронов или дибензантронилов и их производные, полученные циклизацией. Способ получения названных продуктов (Procédé d'obtention de produits de condensation d'amino-anthraquinones et de dibenzanthrones ou de dibenzanthronyles halogénés et de leurs dérivés obtenus par cyclisation, et produits ainsi obtenus. [General Aniline and Film Corp.]. Франц. пат. 1079375, 29.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 641 (франц.)]

Продукты конденсации получают нагреванием в инертном органич. р-рителе аминоантрахинона с дигалоидным соединением, напр., дигалоидным дибензантроном или дибензантронилом, в присутствии щел. соли и небольшого кол-ва медного производного. Эти дигалоидные соединения получают галоидированием дибензантронов или дибензантронилов в р-рителе, напр. в конц. H_2SO_4 и хлорсульфоновой к-те свободным галоидом, в присутствии безводн. галоидного металла, напр., Al или Fe. Продукты конденсации могут быть переведены путем циклизации в кубовые красители. Циклизацию можно осуществить щел. плавлением или обработкой расплавленным $AlCl_3$ при 140—160° под давлением в 1—2 *кг/см²*. Полученные красители окрашивают хлопок в синий, серый и черный цвета. О. С.

44548 П. Способ получения антрапиридинов (Anthrapyridines and process for their manufacture) [Sandoz, Ltd]. Англ. пат. 715241, 8.09.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 12, 584 (англ.)]

1-аминоантрахинон, который может содержать в положении 2 Cl, Br, алкил или SO_3H, а в положении 4 Cl, Br, NO_2, OCH_3 или NH-арил, обрабатывают в кислой среде алкиловым эфиром ацетоуксусной к-ты и получают соответствующий эфир антрапиридинкарбоновой к-ты. Полученные кислотные красители, окрашивающие в тона от желтого до красного, если нужно сульфируют. Так красный краситель ф-лы (I) получают нагреванием 1-амино-4-(*п*-фенил)-фениламиноантрахинон-2-сульфокислоты с этиловым эфиром ацетоуксусной к-ты в $C_6H_5NO_2$ при 160°, удаляют летучие продукты р-ции пропусканием воздуха, выделяют прибавлением C_6H_5Cl и Na_2CO_3, после чего сульфируют H_2SO_4 при 20°. В. У.

44549 П. Кубовые красители. Дене (Nouveaux colorants de cuve. Deinet Joseph) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1059420, 24.03.54 [Teintex, 1954, **19**, № 12, 945, 947 (франц.)]

Кубовые красители общей ф-лы (I) (A и A' — остатки CONH, в которых N-атом связан с незамещ. β-атомом антрахинонового ядра или с соседним α-атомом; другой C-атом антрахинонового ядра может содержать галоид или остаток — C(R) = N —, в котором R (R — кислород или сера) и N-атом связаны с незамещ. β-атомом антрахинонового ядра и с соседним α-атомом; R' — H, Cl или Br или остаток щел. сульфоната; оба антрахиноновых ядра содержат не более 2 остатков сульфоната и по крайней мере одно антрахиноновое ядро содержит не более одного остатка сульфоната; R'' — H или галоид, CH_3, COOH или бензоиламиногруппа; R''' — R', CH_3 или COOH) окрашивают хлопок в светопрочный желтый цвет. О. С.

44550 П. Способ получения солей сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей антрахинонового ряда (Process for the manufacture of salts of sulphuric acid esters of leuco vat dyestuffs of the anthraquinone series) [Durand und Huguenin A.-G.]. Англ. пат. 719621, 8.12.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 3, 157 (англ.)]

Лейкосоединения антрахиноновых кубовых красителей, до сих пор с трудом подвергавшиеся этерификации, превращают в сернокислые эфиры обработкой исходных кубовых красителей в смеси α-пиколина и диэтилциклогексиламина $ClSO_3H$ в присутствии тонкоизмельченной Cu или латуни. 20 ч. 1,4-дибензоиламиноантрахинона и 15 ч. Cu-порошка размешивают 4 часа при 50° в смеси 150 ч. технич. α-пиколина, 55 ч. диэтилциклогексиламина и 20 ч. $ClSO_3H$. Полученный эфир лейкосоединения выделяют выливанием в водн. р-р Na_2CO_3, отгонкой оснований, прибавлением спирта и NaOH при 35° и высаливанием NaCl. В. У.

44551 П. Фталоцианиновые красители (Phthalocyanin edyestuffs) [Farbenfabriken Bayer. A.-G.]. Англ. 717137, 20.10.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 2, 112 (англ.)]

Фталоцианины (I) конденсируют с ω-окси-N-метилфталимидом в H_2SO_4 или смеси $AlCl_3$ с третичным амином, продукт р-ции гидролизуют к-той для получения растворимого в воде синего до зеленого красителя (II) общей ф-лы $R(CH_2 - NH_2 - HX)_n$ (R — остаток I; X — галоид; n = 1—8). II обладают сродством к шерсти, обработанному таннином хлопку и искусств. шелку. ω-Хлор-N-метилфталимид и Cu-фталоцианин нагревают 3 часа при 130—140° в смеси $AlCl_3$ с пиридином, выливают на лед и фильтруют. Продукт растворяют в разб. водн. NaOH, прибавляют избыток HCl для осаждения фталаминовой к-ты, а затем гидролизуют кипячением в течение 1 часа; полученный хлоргидрат высаливают NaCl. В. У.

44552 П. Способ получения производных фталоцианина. Надлер, Хойер, Байер (Verfahren zur Herstellung von Phthalocyaninabkömmlingen. Nadler Fritz, Hoyer Hans, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 891121, 24.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 50, 11552 (нем.)]

Реакцией содержащего или не содержащего металл фталоцианина или его сульфокислот с $ClSO_3H$ в присутствии обычного вспомогательного в-ва (напр., PCl_5) или $ClSO_3Na$ при т-ре ~150° получают производные фталоцианина, служащие в качестве исходных в-в для синтеза фталоцианиновых красителей. В. У.

44553 П. Производные диаминостильбендисульфокислоты (Diaminostilbene disulphonic acid derivatives)

[American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 721281, 5.01.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 3, 158 (англ.)]

Соединения общей ф-лы (I) (R и R′ — C_{1-4}-алкил; R″ — амино-, алкиламино-, ариламино-, оксиалкиламино-, алкоксиалкокси-, окси-, алкилокси- или арилоксигруппа; R‴ — H, NH_4 или щел. металл; $n<3$; $m+2n<4$) являются оптически отбеливающими средствами, обладающими хорошей растворимостью и сродством к волокну. Они устойчивы к действию гипохлорита и не обесцвечиваются моющими средствами. В. У.

44554 П. Ариламиноаминоалкильные соединения и способ их получения (Procédé de préparation de composés arylaminoaminoalcoyliques, et produits obtenus) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1082479, 29.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 573 (франц.)]

Ариламиноаминоалкилпроизводные получают р-цией алифатич. аминов, содержащих 2 первичные аминогруппы (напр., этилендиамина, 1,4- или 1,3-бутилендиамина, 1,6-гексаметилендиамина и ди-(β-аминоэтил)-амина), с галоидарилпроизводными, не содержащими нитрогрупп, как α-галоидантрахиноны (напр., 1-хлорантрахинон, 1,4- и 1,5-дихлорантрахинон) или галоидарилсульфокислоты (напр., 1-хлорнафталин-4-сульфокислота); алифатич. амин берут в большом избытке. Полученные бензольные или нафталиновые производные способны сочетаться, поскольку сочетание не затруднено присутствием в них заместителей, и пригодны для синтеза азокрасителей. Некоторые полученные таким путем антрахиноновые производные являются красителями для ацетатного шелка, другие применяют в качестве промежуточных продуктов для кубовых красителей или красителей для ацетатного шелка. О. С.

См. также: 42288, 42295, 42364, 42438, 44397, 44434, 44493, 44585, 44601, 44604, 44605, 44742, 44749, 44756, 44759, 44785, 44789, 44932, 44949, 45074, 45136

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

44555. Исследование щелочного гидролиза шерсти. Ван-Овербеке, Мазенг, Депре (Contribution a l'étude de l'hydrolyse alcaline de la laine. Van Overbèke M., Mazingue G., Desprets P.), Bull. Inst. text. France, 1954, № 50, 27—37 (франц.; рез. англ.)

Исследован щел. гидролиз обезжиренной шерсти в р-рах Na_2CO_3 от 0,5 до 20 *г/л* при 40, 50 и 60° и продолжительности от 10 до 60 мин. Наряду с этим проверен ряд методов контроля щел. повреждения шерсти [колориметрический; определение потери в весе в щелочи, к-те и феноле (Bull. Inst. text. France, 1952, **30**, 315); проявление сверхсокращения волокон]. Установлено, что лучшие результаты дает метод с применением р-ра тиогликолевой к-ты в феноле. Температурный фактор является определяющим при щел. гидролизе; выше 50° повреждение значительно усиливается. Обработка р-ром соды 5 *г/л* при 50° в течение 30 мин. не вызывает существенных изменений шерсти. Л. Б.

44556. Кокосовое волокно, его беление, крашение и области применения. Водемон (La fibre de coco, son blanchiment, sa teinture, ses multiples applications. Vaudémont René), Rev. text., 1954, **53**, № 1, 70—73 (франц.)

Кокосовое волокно окрашено в коричневый цвет. Беление его производят обработкой в течение нескольких часов при 40—50° р-ром 10 *г/л* $Na_2S_2O_4$ или 1—3 *г/л* $NaClO_2$ при pH 3,5—4 и 80—90° в течение 1—2 час. Кокосовое волокно окрашивается кислотными красителями в присутствии $Al_2(SO_4)_3$, но не CH_3COOH или HCOOH, так как эти к-ты способствуют слишком быстрому и поверхностному выбиранию красителей. Прямые красители дают менее яркие окраски, но прочность их к мокрым обработкам выше. Основные красители дают очень яркие, но непрочные к свету и трению окраски. Глубокий черный цвет дает окраска кампешем. О. С.

44557. Влияние физического состояния красителей на их прочность к свету. Бакстер, Джайлс, Мак-Ки, Маколи (The influence of the physical state of dyes upon their light fastness. Baxter G., Giles C. H., McKee M. N., Miss, Macaulay N.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 5, 218—235 (англ.)

На основании исследования колич. соотношения между стойкостью к свету красителей и их конц-ией сделано заключение о влиянии физ. состояния красителей в воздушно-сухих материалах на характер выцветания. Использована простая теоретич. модель, представляющая изменение соотношения поверхности и массы частиц красителей с повышением конц-ии последних. Характер выцветания учитывался по «порядковым графикам», в которых ординатами служили величины логарифмов времени, затрачиваемого на фотохим. разрушение 10% исходного кол-ва красителя, и абсциссами — логарифмы начальных конц-ий красителей во взятых пробах. Использованы две группы проб: 1) дисперсии двух мероцианиновых и одного нерастворимого азокрасителя в пленках желатины, метилэтилцеллюлозы и коллодия и 2) целлофановые пленки с образованными на них (обычными способами) нерастворимыми азокрасителями, до и после обработки р-ром мыла. Нормальные фотохим. закономерности выцветания, характеризующие идеальные системы, установлены только для твердых р-ров (не растворимого в воде) мероцианинового красителя в пленке коллодия. Все другие исследованные системы как с растворимыми, так и с нерастворимыми красителями, отклоняются от идеальных. Красители в этих системах имеют характер микроскопич. или субмикроскопич. агрегатов или кристаллов, и их выцветание определяется степенью развития поверхности раздела краситель — атмосфера. Обработки, увеличивающие размер частиц (напр., р-ром мыла), и повышение пористости окрашиваемых материалов, способствующее образованию крупных частиц, повышают прочность окраски к свету. Отмечено существование линейной зависимости между логарифмом коэфф. яркости и логарифмом конц-ии для окраски прямыми красителями на вискозных тканях. Л. Б.

44558. Границы крашения (опыт систематизации). Швен (Grenzen der Färberei (Ein Versuch zur Systematisierung. Schwen G.), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 6, 583—586 (нем.)

Доклад на конференции химиков и колористов о факторах и условиях прогрессивного развития технологии крашения (включая проблемы кадров, нового оборудования, развития синтеза красителей, совершенствования технологии и т. д.). Л. Б.

44559. Непрерывные методы крашения прямыми красителями. Шмиц (Kontinuefärberei der substantiven Farbstoffe. Schmitz Andreas), Z. ges. Textilind., 1955, **57**, № 17, 1131—1134 (нем.)

Известны два непрерывных метода крашения тканей прямыми красителями: плюсовочно-запарный и плюсовочно-роликовый. По 1-му методу ткань обрабатывают р-ром красителя (той или иной конц-ии в зависимости от требуемой интенсивности окраски) на двухвальной плюсовке при 85°, пропускают через зрельник и промывают врасправку, проводя через промывную часть агрегата, в первой коробке которого для фиксации красителя осуществляют обработку кипящим р-ром (20—30 *г/л*) Na_2SO_4. Длительность обработки в зрельнике (т-ра 100°) при крашении в темные цвета достигает 3 мин. По 2-му методу ткань после плюсовки обогревают с помощью тепловых лучей при 80—85° и в спец. камере накатывают на ролик. По этому методу можно получать такие же результаты, как и по предыдущему, однако в данном случае скорость выбирания красителя существенной роли не играет, так как время фиксации можно по желанию увеличить. Максим. выбираемость красителей по 2-му методу несколько выше. П. М.

44560. Опыт непрерывного крашения лент. Бартонек (Zkušenosti s kontinuálním barvením stuh. Bartoněk Bohumil), Textil, 1955, **10**, № 7, 209—210 (чеш.)

При непрерывном крашении лент прямыми красителями труднее всего обеспечить регулирование выбирания красителя и ровноту окраски; это достигается путем пропитывания лент конц. р-рами красителей с добавлением загустителей (крахмала, камеди), при т-ре ~20°. Затем для фиксации проводят обработку влажным паром (т-ра 95—100°) в течение 1—5 мин. Конц-ия красителя в р-ре ~50 *г/л* (для черного 50—70 *г/л*); дальнейшее повышение конц-ии не влияет на цвет и снижает стойкость окраски. Новый метод позволяет значительно снизить расход красителя, воды, пара и затраты труда. З. Б.

44561. Крашение шерсти металлсодержащими красителями. Эндер (Über das Färben von Wolle mit Metallkomplexfarbstoffen. Ender W.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 6, 578—583 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Известные в настоящее время металлсодержащие красители для шерсти относятся к группам: 1) платиновых и неолановых, применяемых в сильнокислой среде, 2) неопалатиновых, окрашивающих из нормальнокислых р-ров и 3) не содержащих сульфогрупп типа ирганолов, цибаланов, ортоланов, виаланов и изоланов, применяемых из слабокислых и нейтр. р-ров. Для обеспечения ровноты окраски при применении красителей 3-ей группы рекомендуется введение в р-р препаратов типа «ирганосоли ДА», «неовадина», «аволана» и особенно «унипероля W», что позволяет проводить крашение в требующихся случаях и в условиях более кислой среды. Преимущества новых типов красителей в части простоты использования и высокой прочности окраски создают широкие перспективы для дальнейшего развития их синтеза и выпуска. П. М.

44562. Крашение кислотными хромсодержащими красителями. 1 часть. Диркес (Das Färben mit sauren Chromkomplexfarbstoffen. 1. Teil. Dierkes G.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1954, № 4, 202—205 (нем.)

Неудовлетворительная прочность к трению темных окрасок при крашении по способу с одновременным хромированием получается за счет оседания на волокне лака красителя. Этот недостаток в значительной мере устраняется введением в ванну $MgSO_4$ (способ Калкомет). Образуется комплексное соединение красителя с Mg, устойчивое только в нейтр. среде, которое затем образует комплекс с волокном. При pH<7 этот комплекс переходит в труднорастворимое устойчивое комплексное соединение хрома. Таким образом, предотвращается образование большого кол-ва лака в ванне. Более удобны для применения красители, содержащие Cr в молекуле (неоланы, палатины). Помимо обычных электростатич. связей сульфогрупп красителя с ионизированными в присутствии к-ты аминогруппами шерсти, в случае хромсодержащих красителей Cr^{3+} красителя взаимодействует с недиссоциированными аминогруппами шерсти при посредстве координационных связей. Эти связи и обусловливают повышенную прочность окрасок к мокрым обработкам по сравнению с окрасками кислотными красителями. Однако, при этом краситель не проникает вглубь и дает неровные окраски. Практически крашение проводят в присутствии повышенного кол-ва H_2SO_4 (6—12 вес. %), что приводит к диссоциации NH_2-групп и к присоединению красителя к волокну лишь за счет взаимодействия сульфогрупп с ионами NH_3^+-кератина При промывке же и нейтр-ции ионы NH_3^+ снова переходят в неионизированные NH_2-группы и проявляются более прочные, координационные связи хрома. З. П.

44563. Новые данные из практики крашения цибалановыми красителями. Касти (Neuere Erfahrungen aus der Praxis der Cibalanfärberei. Casty R.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, **10**, № 4, 196—200 (нем.)

При крашении шерсти цибалановыми красителями следует вводить в красильную ванну соли аммония (2—5% CH_3COONH_4 или $(NH_4)_2SO_4$), а также выравниватели (1—2% альбатекса WS или 2—4% цибалановой соли N). Для тканей с открытым рисунком переплетения, напр. габардинов, рекомендуется пользоваться неолановыми, а не цибалановыми красителями, поскольку в условиях более короткого и проводимого при высоких значениях pH крашения цибаланами при наличии в ткани нитей, неоднородных по внутренним напряжениям, не удается предотвратить появления полосности. В конце крашения цибаланами требуется провести обработку к-той, что способствует повышению устойчивости шерсти к действию микроорганизмов, улучшению ее прядильных свойств (снижение электризации волокон), повышению прочности окраски к кипящей воде. В случае необходимости частичного обесцвечивания получившихся слишком темными изделий применяют неовадин AN или AL с последующим удалением его остатков обработкой к-той или анионактивным препаратом. Окраски цибаланами на полиамидных волокнах отличаются высокой прочностью. В смесях шерсти с полиамидными волокнами цибаланы окрашивают обычно шерсть светлее; поэтому для таких изделий целесообразно пользоваться совместно кислотнохромовыми и цибалановыми красителями. Л. Б.

44564. Исследования фототропии индантреновых красителей. Вайбель (Untersuchungen über die Phototropie von Indanthrenfarbstoffen. Waibel H.), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 7, 737—740 (нем.)

В связи с рекламациями на «обратимое выцветание» ряда окрасок, связанное с фототропным изменением (ФИ) окраски при возвращении исходного оттенка после выдерживания экспонированных образцов в темноте, исследованы (качественно) явления фототропии для окрасок 128 кубовыми красителями на беленом миткале. Выкраски производились до 1/3 интенсивности вспомогательных типовых образцов и экспонировались на солнце под стеклом 8 час. (в период август — октябрь 1953 г., в солнечные дни). Слабое, но отчетливое изменение оттенка установлено для индантреновых желтых красителей 5GK, 6GK, 7GK, 3GFN и 3RT, золотисто-желтых GK и RK. Интенсивное изменение отмечено для индантрен желтого G. При повышении интенсивности окраски (с 0,5 до 5%) ФИ наблюдается и для

других красителей, напр. зеленого 4G, яркоалого RK. На ФИ влияют в-во окрашиваемых волокон и состав атмосферы (большее изменение в отсутствие кислорода). Исчезновение ФИ происходит медленно (до 8 суток) при хранении экспонированных образцов в темноте и значительно быстрее при последующей обработке люди-голем, перборатом натрия, мыльно-содовым р-ром (при кипячении). Некоторые обработки, напр., гликолевой к-той + H_2O_2, активируют ФИ. Фототропный эффект имеет существенное значение для выкрасок смесями кубовых красителей (активация, резкое изменение оттенков). Л. Б.

44565. **Достижения в области крашения тканей из искусственных волокон. Петер** (Entwicklungen auf dem Gebiete des Färbens von Reyon- und Zellwollgeweben. Peter M.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 6, 583—586 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В развитие выявленных возможностей повышения производительности в крашении как путем совершенствования методов крашения на джиггере и красильной барке, так и путем применения непрерывно-поточных способов крашения создан ряд новых конструкций красильного оборудования (спаренные барки, плюсовки с применением запаривания и последующей обработки в р-ре соли, джиггер с одним центральным рабочим валиком и двумя боковыми валиками для накатки ткани). Установлены преимущества ряда марок хлорантиновых и копрантиновых прямых красителей. Значительный интерес представляет также новый шведский аппарат для крашения тканей хлопчатобумажных и из искусств. волокон прямыми красителями, предусматривающий пропитывание ткани р-ром красителя, накатку на ролик при облучении ИК-лучами для нагревания до 90—95° и выдерживание 1 час в камере при этой же т-ре. Скорость выпуска ткани 40—60 *м/мин*. Предусматривается также возможность крашения тканей из ацетатного волокна дисперсными красителями. П. М.

44566. **Крашение пряжи из целлюлозных волокон антразолевыми красителями. Штробах** (Färben von Garn aus Zellulosefasern mit Anthrasol-Farbstoffen. Strohbach Günter), Melliand Textilber., 1954, **35**, № 6, 645—648 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Крашение пряжи антразолями проводят по способам одlivанному или двухванному, а также по способу с применением CH_3COOH и NH_4OH. Однованный способ применяют для слабо крученой пряжи и при крашении в светлые цвета. Одновременно с красителем в р-р при 45° вводят по 0,5—1 *г/л* вспомогательных в-в леониля ДБ и солегаля А; 0,5—1 *г* Na_2CO_3; 5—25 *г/л* электролитов (Na_2SO_4, NaCl), добавляемых в 3 приема и 0,3—0,5 *г/л* $NaNO_2$ (совместно с последней добавкой электролита). Крашение проводят 3/4—1 час. при 40—30°, после чего добавляют 3—5 *мл/л* H_2SO_4 (96%-ной) для проявления в течение 10—15 мин., промывают и обрабатывают для повышения прочности окраски р-ром 0,3—1 *г/л* гостапала С или Т. Для высокосубстантивных антразолей смачиватели и электролиты не применяются, а во избежание неровноты окраски крашение производят в присутствии ремоля ОК (0,1—0,3 *мл/л*). Антразоль синий ИБЦ является легко проявляемым красителем, но обладает малой субстантивностью. Крашение им рекомендуется производить при постепенном добавлении CH_3COOH для перевода малосубстантивного тетраэфира Na-соли лейкосоединения в диэфир, обладающий более высокой субстантивностью, а также NH_4OH в качестве буфера. Сильно крученую пряжу при применении малосубстантивных антразолей окрашивают по двухванному способу. Проявление проводят в отдельной ванне, содержащей 0,3—0,5 *г/л* $NaNO_2$ и 3—5 *мл/л* H_2SO_4 (96%-ной). Рекомендуется добавлять в проявительную ванну диспергатор солегаль А. З. П.

44567. **Крашение ацетатного волокна нерастворимыми азокрасителями. Новый метод получения чистосинего цвета. Холл** (Dyeing azoic dyes on acetate. A novel method to secure purer blue shades. Hall A. J.), Text. Mercury and Argus, 1954, **131**, № 3429, 1141, 1143 (англ.)

Ацетатное волокно хорошо окрашивается азокрасителями по однованному способу путем обработки р-ром, содержащим азотол и азоамин, сорбируемые волокном одновременно; затем проводят диазотирование, вызывающее тут же сочетание азо- и диазосоставляющих. Однако получение по этому методу чистосиней окраски затруднительно. Так, напр., если применять анилид-2,3-оксинафтойной к-ты и 4-бензоиламино-2,5-диэтоксианилин, после диазотирования на волокне образуется краситель синего цвета со значительно более красным оттенком, чем получаемый при образовании красителя вне волокна, или чем образуется на хлопке при обычном способе крашения. Для устранения отмеченного дефекта рекомендуется после диазотирования обрабатывать окрашенное волокно р-ром в-в, способствующих набуханию ацетатного волокна (этиловый спирт, изопропиловый спирт, ацетон, глицероформаль, монометиловый или монобутиловый эфиры этиленгликоля или диэтиленгликоля, диацетоновый спирт, пиридин, триэтилфосфат). Также найдено, что ряд неионогенных поверхностноактивных в-в в кипящем р-ре мыла оказываются эффективными для указанной цели (продукты конденсации алкилоламинов с жирными к-тами, эфиры полиоксиэтиленсорбитола с жирной к-той с длинной углеводородной цепью, полигликолевые эфиры жирных к-т с длинной углеводородной цепью. З. П.

44568. **Крашение и отделка чулок из найлона. Андрю** (Dyeing and finishing nylon stockings. Andrew Percy), Dyer, 1954, **112**, № 10, 851, 853, 855 (англ.)

Перед крашением проводят стабилизацию чулок на спец. машинах при давлении в автоклаве 1,1—1,7 *ат*. Крашение проводят красителями для ацетатного волокна на машинах вращательного типа, верхне-лопастных и типа Горри, закрытых, с термостатич. регулированием. Для предохранения от затяжек после крашения и промывки рекомендуется обработка метилметакрилатной или винилацетатной смолой. Для отделки применяют также паровые прессы с деревянными формами. Из числа новых типов оборудования интерес представляют машины: 1. для паковочного крашения; 2. для стабилизации с использованием ИК-лучей. Л. С.

44569. **Сополимеры акрилнитрила и их способность к окрашиванию. Хэм** (Acrylnitril-Kopolymere und ihr färberisches Verhalten. Ham George E.), Z. ges. Textilind., 1955, **57**, № 11, 594—597 (нем.)

На основании большого эксперим. материала установлена возможность хим. изменений полиакрилнитрила с получением продуктов, способных окрашиваться красителями практически всех групп. Наиболее перспективным является крашение кислотными красителями. Для улучшения общей способности к восприятию красителей полиакрилнитрила должна быть повышена его гигроскопичность, путем, напр., его сополимеризации с мономерами, содержащими гидрофильные группы (— OH, — COOH, — NH_2). Такие сополимеры проявляют высокое сродство к красителям различных групп и особенно к прямым. Гигроскопичность волокна, однако, не должна быть слишком высокой с тем, чтобы не осложнять процессов сушки и стирки. З. З.

44570. Адсорбция волокнами красящих веществ красного и черного сандала. Ньюсам (Adsorption of brazilwood and logwood colouring matters by fibres. Newsome O.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 184 (англ.)

Отмечается, что метод оценки конц-ии экстрактов по накрашиванию шерсти, обработанной «окисленной» и «восстановленной» хромовыми протравами (РЖХим, 1956, 20469), практически устарел; обычно применяется лишь полностью восстановленная протрава, причем о содержании гематеина судят по результатам непосредственного крашения, а суммарное содержание гематеина и гематоксилина устанавливают путем крашения с введением в красильный р-р определенных кол-в $NaNO_2$ и CH_3COOH, проводя сопоставление получаемых выкрасок с эталонными. Этот метод основан на предположении, что гематоксилин не образует окрашенного лака. Хотя это не подтверждается в отношении х. ч. гематоксилина, но технич. продукты значительно устойчивее к окислению, чем очищ., и для них предложенная методика оправдывается. Л. Б.

44571. Факторы, определяющие регулирование температуры на красильных фабриках. Вальтер (Factors of influence on temperature control in the dyehouse. Walter Leo), Dyer, 1954, **112**, № 13, 1093, 1095, 1097 (англ.)

Методика заполнения опросных листов при заказе терморегуляторов для красильных машин. Л. Б.

44572. Оценка прочности окрасок в крашении и печатании. Фулон (Du choix des taux de solidité en teinture et impression. Foulon Claude), Ind. Text., 1955, № 823, 471—473 (франц.)

Краткий обзор методов оценки прочности окрасок и таблицы классификации норм и категорий прочности для изделий различного ассортимента. Л. Б.

44573. Применение акриловых смол для крашения и печатания тканей. Викторов П. П., Текстильная пром-сть, 1954, № 11, 31—33

Выявлена возможность использования акриловых смол в качестве протравы при крашении и печатании хлопчатобумажных тканей основными красителями. Установлено, что указанные смолы наиболее эффективно могут быть применены в виде р-ров в органич. р-рителях окрашенных прессовочных порошков, напр. при использовании в качестве р-рителя мономера метилметакрилата и дибутилфталата как пластификатора. Были испытаны в качестве пленкообразующих в-в при печатании пигментами нитроцеллюлозный лак и первичный конденсат дициандиамидмеламинформальдегидной смолы. Для закрепления окраски рекомендуется пропуск ткани через зрельник в течение 5 мин. при 150°. Прочность окраски к мыльно-содовому р-ру, поту, трению с обоими пленкообразующими 4—5 баллов. Л. С.

44574. Влияние различных пластификаторов на вискозные ткани, обработанные смолами. Мэррей (Th effect of various softeners on a resin-treated viscose rayon fabric. Murray E. A.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 5, P141—P149 (англ.)

Было испытано 4 типа пластификаторов, вводимых для повышения мягкости изделий в состав р-ра смол при обработках по приданию несминаемости: 1) неионогенный — смесь полиоксиэтиленовых производных глицеридов и жирнокислых эфиров ангидридов сорбита (Авкозоль), 2) анионактивный — Na-соль сульфоната углеводорода с длинной цепью (Авитон А), 3) катионактивный — хлористый стеарилдиметилбензиламмоний (Тритон-К-60) и 4) пиридиниевый комплекс аммониевого производного углеводородов с длинной цепью (Зелан АР). Качество изделий оценивалось: на ощупь, по жесткости, по поведению в процессе пошивки, по прочности к истиранию и на разрыв, по сминаемости, по сопротивлению изгибу, по ломкости при прокатывании, по коэфф. трения. Мягкость наощупь значительно повышается только при обработке катионактивными и пиридиниевыми препаратами; жесткость заметно уменьшается только при обработке 2—4% пиридиниевых препаратов. Анионактивные препараты несколько увеличивают жесткость. Последующая стирка во всех случаях снижает жесткость. Все пластификаторы делают ткань более пригодной к пошивке, особенно после стирки. Прочность к истиранию также возрастает при обработке всеми пластификаторами, особенно после стирки. Несминаемость значительно возрастает только при обработке пиридиниевыми пластификаторами. Сопротивление изгибу возрастает или снижается при применении различных пластификаторов, но сильнее всего возрастает после стирки без обработки пластификаторами. Прочность к прокатыванию возрастает при применении пластификаторов типов неионогенного и анионактивного. Коэфф. трения о металлы снижается при применении всех типов пластификаторов и не изменяется после стирки. А. П.

44575. Действие хлоротщепляющих моющих веществ на ткани, подвергавшиеся обработке по приданию несминаемости. Грезер (Einwirkung von Chlor abspaltenden Waschmitteln auf knitterfest ausgerüstete Gewebe. Graeser W.), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 5, 459—462 (нем.)

При действии хлора на аминосоединения образуются хлорамины, разрушающие целлюлозные волокна. Таким же образом действуют отщепляющие хлор отбеливающие или моющие в-ва на ткань, обработанную для придания несминаемости карбамидными смолами на основе меламина, мочевины и их производных. При хранении, особенно под действием света, образующиеся хлорамины значительно разрушают целлюлозу. Сокращение длительности или снижение т-ры термич. обработки приводит к уменьшению кол-ва хлора, связываемого обработанными смолою волокнами, так как хотя при этом появляется большее число аминогрупп, способных к образованию хлораминов, но одновременно создаются условия более значительного гидролиза и удаления смолы при промывке в щел. среде. На основе результатов определения кол-ва присоединяемого хлора можно судить о степени устойчивости нанесенной смолы на ткани. А. П.

44576. Применение силиконовых смол для обработки тканей. Фортесс (Application of silicone resins to fabrics. Fortess Fred), Canad. Text. J., 1954, **71**, № 26, 41—46 (англ.)

В результате обработки ткани силиконовой смолой (I) каждое волокно покрывается сплошной нерастворимой оболочкой смолы. После экстрагирования ацетоном обработанной I ткани из ацетатных волокон остается пленка смолы. На примере этой ткани показаны свойства, приобретаемые тканью после обработки и сохраняющиеся после нескольких стирок и хим. чисток: водоупорность, повышенная устойчивость к истиранию, повышенная прочность на разрыв. В зависимости от структуры ткани наносят от 2 до 25% I, считая на сухое в-во. Обработку тканей производят эмульсией I, выпускаемой в виде 20—40%-ной пасты с содержанием эмульгатора, который не должен уменьшать гидрофобности обработанной ткани после термич. обработки. Практически силиконовая эмульсия содержит частицы размером в среднем ~5μ. Катализаторы полимеризации (органич. соли Zn, Sn, Al, Zr или их смесей) вводят непосредственно перед употреблением в рабочие р-ры. I могут быть комбинированы с мочевино- и меламиноформальдегидными смолами, а также с винильными полимерами. З. П.

44577. **Снижение способности к усадке хлопчатобумажных тканей. Резе** (Zum Problem des Krumpfens von Baumwollgeweben. Reese Heinz-Joachim), Textil-Praxis, 1954, **9**, № 11, 1068—1072 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Механический способ снижения усадки тканей заключается в снятии напряжений с волокон в процессах отделки. Обработка ткани производится без натяжения, с пропуском через механизм опережения на шпаннрамах, фильцкаландрах, а также путем санфоризации. Хим. способ состоит в фиксировании волокон обработкой продуктом начальной конденсации мочевино- или меламиноформальдегидных смол с последующей дополнительной конденсацией их на волокнах. Возможно также совместное применение указанных способов. З. П.

44578. **Применение фунгицидов для обработки текстильных изделий. Егер** (Fungicides in textiles as sales-promotion tools. Yeager Charles C.), Amer. Dyestuff Reporter, 1953, **42**, № 18, 591—594 (англ.)

Фунгициды, применяемые для обработки текстильных изделий, в частности из целлюлозных волокон, должны проявлять: устойчивость к действию тепла, света, УФ-лучей, окислителей; способность даже в малых конц-иях предотвращать появление или уничтожать уже появившиеся грибковые споры; миним. токсичность, отсутствие окраски, запаха и влияния на хим. свойства и мягкость изделия. Приведен список 14 выпускаемых фунгицидов и их основные свойства. Указаны 4 из них, ускоряющие окисление целлюлозы при действии солнечного света. З. П.

44579. **Растворимый картофельный крахмал для шлихтования хлопчатобумажной пряжи. Рыдзевский** (Krochmal ziemniaczany rozpuszczalny przeznaczony do klejenia przędzy bawełnianej. Rydzewski E.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 5, 217—218 (польск.)

Опыты, проведенные в Польском ин-те ферментной пром-сти, показали, что обработкой картофельного крахмала в среде 1—3%-ной минер. к-ты (HCl или H_2SO_4) в присутствии следов $CaSO_4$ при 45° в течение 20—25 мин. с последующей нейтр-цией крахмального молока р-ром Na_2CO_3 до pH 6 можно получить однородный продукт: растворимый крахмал с вязкостью 4%-ного р-ра (при 80°) 33—34 *спуаз* (вязкость исходного крахмала в 4%-ном р-ре 1800 *спуаз*). Полученный по этому методу водорастворимый крахмал по вязкости аналогичен крахмалу, получаемому ферментативным расщеплением и пригоден для использования в шлихтовании. Л. П.

44580. **Фосфорнокислые соли и их применение в текстильной промышленности. Крёмер** (Phosphorsaure Salze und ihre Verwendung in der Textilindustrie. Kroemer Frithjof), Melliand-Textilber., 1955, **36**, № 8, 832—834; № 9, 947—951 (нем.)

Применение фосфорнокислых солей, проявляющих ряд ценных свойств, особенно эффективно в тех процессах текстильного произ-ва, в которых требуется: 1) путем диспергирования и пептизации создать условия образования стабильных тонкодисперсных систем (напр., при промывке, крашении, печатании); 2) путем дополнительного снижения поверхностного натяжения усилить действие применяемых поверхностноактивных в-в; 3) путем комплексообразования связать присутствующие в р-рах ионы металлов для предупреждения их каталитич. влияния, а также образования нерастворимых осадков. Если первоначально фосфаты находили применение лишь как в-ва, связывающие ионы Ca и Mg, присутствующие в жесткой воде (среда наиболее эффективного их действия), то в последнее время область их использования значительно расширилась. Установлено также, что применение фосфатов целесообразно и в условиях мягкой воды. Это вызвало значительное расширение числа выпускаемых под разными наименованиями разновидностей фосфатов, а также их кол-в. Классификация этих соединений, описание методов получения и свойств приведены в таблице. П. М.

44581. **Применение полимерных фосфатов в отделке текстильных изделий. Шустер** (Polymere Phosphate in der Textilausrüstung. Schuster Karl), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 6, 600—604 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Применяемые в отделочном текстильном произ-ве фосфаты относятся к группам: I — полифосфатов типа $Na_{n+2}PnO_{3n+1}$; II — высокополимерных фосфатов, характеризуемых структурой в виде цепей: NaO— — P(=O) (ONa) — [O — P(=O)(ONa)—]$_n$ — O — — P(=O) (ONa) — ONa. Действие полимерных фосфатов основывается на их способности давать комплексные соединения со щел.-зем. и тяжелыми металлами, повышать активность мыла и синтетич. моющих в-в; проявлять пептизирующее и эмульгирующее действие. Практич. использование они находят в процессах: расшлихтовки, щел. варки, беления и промывки хлопчатобумажных и льняных тканей, валки и промывки шерстяных тканей, а также крашения и печатания. Особенно широкое применение имеет калгон Т (спец. препарат, совмещающий полезные свойства высокомолекулярных и низкомолекулярных полифосфатов). П. М.

44582. **Цвета как ощущение и их систематика. Кордина** (Die Farben als Erlebnis und ihre Systematik. Kordina E.), Prakt. Chem., 1954, **5**, № 3, 68—70 (нем.)

Популярный обзор принципов систематики цветов (на основе системы Оствальда). Л. Б.

44583. **Применение учения о цветах к практической оценке выкрасок. Смятек** (Erkenntnisse aus der Farbenlehre für die Praxis des Farbabmusterns. Smiatek Gerhard), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 6, 598—602 (нем.)

Глазомерная оценка выкрасок должна проводиться в условиях правильного их освещения; одним из лучших источников «дневного света» является ксеноновая лампа высокого давления в надлежащем светотехнич. оформлении. Л. Б.

44584. **Измерение цвета при помощи специального приспособления «МРА». Рихтер, Вейзе** (Farbmessung mit dem «zusatzgerät MPA». Richter Manfred, Weise Herbert), Farbe, 1953, **2**, № 3/4, 121—126 (нем.)

Для непосредственного определения цвета по системе Германских стандартных карт окрасок (DIN 6164) сконструировано приспособление МРА к фотометрам Пульфриха и Лейтца, дающее возможность определять цветовой тон, насыщенность (светлоту) образцов путем сравнения с эталоном. Приводится пример измерения и расчетов. Приложены фотоснимки фотометров с укрепленными на них приспособлениями. З. П

44585. **Быстрый метод распознавания текстильных волокон в смесях. Сасси** (A rapid method of identification of textile fibers in blends. Sassi Daniel), Amer. Dyestuff Reporter, 1953, **42**, № 7, 236—240 (англ.)

Разработана схема качеств. анализа смесей природных, синтетич. и искусств. волокон на основе колористич. р-ций при применении смеси красителей: целлитона прочного желтого Г, бензопрочного алого 4БА, яркосинего ФФР для шерсти (1 : 1 : 1). Более детальное уточнение производится путем применения соответствующих р-рителей. З. П.

44586. Методы испытаний поверхностноактивных веществ, близкие к условиям применения последних в текстильной промышленности. Швен (Anwendungsnahe Prüfmethoden für oberflächenaktive Körper in ihrem Einsatz auf dem Textilgebiet. Schwen G.). Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 4, 256—259 (нем.)

Для оценки свойств поверхностноактивных в-в при научных исследованиях предлагаются методы отрыва кольца и сталагмометрический. Для практич. целей разработаны проекты стандартов следующих методов: измерение скорости смачивания (погружения) образца хлопчатобумажной ткани; определение пенообразующей способности и пеноустойчивости; определение способности диспергировать кальциевые мыла; определение устойчивости к жесткой воде; определение моющей способности. Проведены описания методов и аппаратуры (см. также Teintex, 1952, **17**, 755—768). Л. Б.

44587. Применение красителей для контроля отделки тканей мочевиноформальдегидными смолами. Маури (Empleo de colorantes en el control del acabado de tejidos con resinas de urea-formaldehido. Mauri Francisco C.), Ingeniería textil, 1955, **22**, № 112, 34, 35, 37, 39, 40 (исп.)

Для контроля степени распределения и конденсации смолы в ткани образец окрашивают прямыми или нерастворимыми азокрасителями (10 мин. при 60°), имеющими сродство к волокну, либо кислотными красителями (20 мин. при 70°), взаимодействующими со смолой. После промывки, отжима и высушивания все дефекты, определяемые состоянием смолы, становятся ясно видны по неровноте окраски. Для определения кол-ва смолы в ткани рекомендуется применять прямые красители, для определения степени конденсации — кислотные. Метод отлич. простотой и удобством. З. Б.

44588 П. Способ нанесения жидкостей на текстильные волокна. Худ (Methods of applying liquids to textile fibres. Hood R. S.) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 702064, 6.01.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1954, **30**, № 360, 74 (англ.)]

Массу волокон после обычного разрыхления направляют с помощью сжатого воздуха или путем создания разрежения через трубу, суженную на одном участке, где включается дополнительная подача воздуха, что сообщает волокнам повышенную турбулентность. Далее в трубу вводится другая воздушная струя, несущая жидкость в распыленном состоянии. Этот метод, обеспечивающий равномерное распределение жидкости на волокнах при точном регулировании ее кол-ва, пригоден для всех видов волокон (включая искусств. и синтетич.). Таким путем на волокно можно наносить до 12% влаги, а также проводить перед кардочесанием обработку колл. р-рами SiO_2 и других реагентов. П. М.

44589 П. Способ и приспособление для приготовления эмульсий шлихтующих и других продуктов. Эйкен (он же Этьенн) (Procédé et dispositif pour émulsionner les produits d'encollage ou autres. Eicken dit Estienne H.). Франц. пат. 1081264, 17.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 587, 589 (франц.)]

Для эмульгирования шлихтующих или других продуктов создают циркуляцию р-ра через трубу, проходящую через стенку емкости, в которой проводится эмульгирование, и оканчивающуюся внутри него конич. соплом с параллельной щелью для регулирования скорости и давления струи жидкости, выходящей из сопла. На пути струи помещают пластинку, служащую для передачи р-ру колебаний, частота которых регулируется величиной отверстия сопла. О. С.

44590 П. Метод и состав для шлихтования пряжи. Барретт (Method of sizing yarns and composition therefor. Barrett Gerald R.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 507594, 23.11.54

Патентуется способ и состав для шлихтования пряжи из найлона или подобных волокон, дающий прочную, мягкую пленку, устойчивую в процессе ткачества. Указанный состав представляет собой водн. р-р соли щел. металла сополимера α,β-дикарбоновых к-т (малеиновой, фумаровой, малеинового ангидрида и его алкидных эфиров), алкильная группа которых содержит 1—3 атома С, с полимеризуемыми винильными ароматич. углеводородами (стирол, метилстирол, хлорстирол). В качестве пластификаторов применяют полиэтилен и полипропиленгликоли. Предлагается, напр., р-р, состоящий из 2—10 вес.% соли щел. металла сополимера стирола, малеинового ангидрида и небольшого кол-ва метилового эфира малеиновой к-ты и 40—100% от веса указанной соли полиэтиленгликоля общей ф-лы $HO-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_x-CH_2-OH$, где x — целое число от 3 до 9. После пропитки указанным составом пряжа высушивается. Патентуется также пряжа, обработанная указанными составами. З. П.

44591 П. Способ одновременного беления и крашения. Фукс (Verfahren zum gleichzeitigen Bleichen und Färben. Fuchs Andreas) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 919286, 18.10.54 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 3, 296 (нем.)

Изделия из целлюлозных волокон обрабатывают р-ром, содержащим одновременно устойчивый к белящему действию кубовый краситель в тонко дисперсной форме и хлорит. После активации хлорита ткань, пропитанную суспензией красителя, проявляют, окисляют и промывают. Можно также вводить в состав применяемого р-ра заранее активированный хлорит. З. П.

44592 П. Способ валки волокон животного происхождения (Verfahren zum Walken von tierischen Fasern) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 926602, 21.04.55

Патентуется способ валки волокон животного происхождения или их смесей с другими волокнами, предусматривающий применение в качестве валочных р-ров дисперсий, облегчающих скольжение волокон нерастворимых или трудно растворимых гидрофобных в-в, напр. воска, парафина, или присоединяющих воду в-в, напр. высокомолекулярных алифатич. или циклоалифатич. соединений, содержащих OH- и NH_2-группы (жирных спиртов), или смесей тех и других в-в. Равным образом могут быть применены отличающиеся большим сродством к воде в-ва, напр. желатина, пектин, соли нуклеиновой к-ты, смолы и слизи. В состав валочных р-ров нового типа могут вводиться также и обычно применяемые для этих целей в-ва (мыло и др.). Примеры: 1. В 1000 ч. воды при 60° растворяют 50 ч. додеканолсернокислого Na, добавляют при помешивании 500 ч. расплавленного гексадеканола и разбавляют постепенно 4000 ч. воды, продолжая размешивание до охлаждения. 2. В расплавленные 320 ч. парафина и 30 ч. стеариновой к-ты вводят 10 ч. триэтаноламина; полученную смесь тонкой струей при размешивании вливают в 1000 ч. воды при 50° и размешивают до охлаждения. В качестве валочного р-ра пользуются дисперсией с содержанием 2% твердых в-в. 3. К смеси минер. масла и олеина добавляют KOH в кол-ве, эквивалентном содержанию олеина, незначительное кол-во ализаринового масла (или р-ров пектина или желатины) и немного спирта. Приготовляемые эмульгированием в воде валочные р-ры должны содержать 2—10% полученной смеси. А. М.

44593 П. Способ крашения и печатания изделий из целлюлозных волокон, а также приготовления рас-

творов и составов для его проведения (Procédé pour la teinture et l'impression de matières cellulosiques, et solutions et préparations de colorants appropriés) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1083819, 1083820, 12.01.55 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 581 (франц.)

Патентуется способ крашения и печатания изделий из целлюлозных волокон, отличающийся применением нейтр. или щел. красильных р-ров и печатных красок, содержащих следующие соединения: а) алифатич. амин, имеющий не менее одной аминогруппы, отделенной от оксигруппы 2 атомами С, общей ф-лы $C_nH_{2n} = [NH - C(R^1)(R^2) - CH_2 - OH]_2$ (R' — H, алкоксил с содержанием $\leqslant 3$ атомов С или оксиметиленовая группа; R^2 — H или метил, $n \leqslant 4$); б) соединение, содержащее анионы фосфорной к-ты, общей ф-лы $H_{m+2}P_m \cdot O_{3m+1}$, где $m \leqslant 2$; в) Cu содержащее малорастворимое соединение красителя, имеющего $\geqslant 2$азогрупп, в котором Cu связана только с ортооксикарбоксильными радикалами красителя, один из которых, по меньшей мере, не содержит сульфогрупп в орто-положении к оксигруппе. Cu-содержащие красители берут из числа растворимых после осаждения в щел. среде в кол-ве $\geqslant 90\%$ при добавлении двойного кол-ва 1,2-ди-(β-оксиэтиламино)-этана и 50-кратного кол-ва воды при т-ре кипения. По другому варианту вместо медного комплекса красителя берут исходный краситель и вводят в красильный р-р в-во, отдающее Cu. О. С.

44594 П. Крашение (Dyeing) [Ciba A. G.]. Австрал. пат. 160565, 27.01.55

Патентуется способ крашения азотсодержащих волокон по однованному методу красителями, способными образовывать комплексы с металлами, в присутствии соответствующих солей металлов. Красильная ванна должна содержать также водорастворимый продукт р-ции не менее 4 молей α, β-окиси алкилена с 1 молем органич. соединения с минимум одной основной первичной, или вторичной, или третичной аминогруппой, а также со спиртовой гидроксильной группой и не более, чем с двумя аминогруппами, связанными с одним и тем же атомом С, или соль четвертичного аммониевого соединения этого продукта. З. П.

44595 П. Способ крашения текстильных изделий. Килби (Method of dyeing textile and like materials. Kilby W.) [Standfast Dyers & Printers, Ltd]. Англ. пат. 717059, 20.10.54 [Dyer, 1955 **113**, № 5, 376 (англ.)

Патентуется поточный способ крашения плотных тканей кубовыми или сернистыми красителями, отличающийся тем, что ткань пропитывают р-ром восстановленного красителя при относительно сильном отжиме (остаточное содержание р-ра в ткани 70%) на плюсовке, затем обрабатывают водн. р-ром, находящимся на поверхности расплавленного металла, после чего пропускают через расплавленный металл, что обеспечивает легкий отжим с оставлением в ткани ~140% р-ра в условиях, исключающих вредное действие воздуха. Р-р на поверхности расплавленного металла содержит в-ва, способствующие растворению химикатов, восстановленныйкраситель, $Na_2S_2O_4$ и NaOH или воду. З. П.

44596 П. Способ крашения смесей природных и синтетических полиамидных волокон с резервированием последних (Bain destiné à la teinture avec réserve de mélanges de fibres de polyamides synthétiques et naturelles) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1079896, 3.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 646 (франц.)

Патентуется способ, предусматривающий введение в красильный р-р резервирующего в-ва для них, напр. водорастворимой соли, не являющейся сульфатом или хлоридом (нитрат, бромид, иодид или тиоцианат металла с атомным числом от 3 до 56 или аммония), или смесь двух или нескольких из этих солей и хлорида металла с атомным числом от 20 до 56. В р-р добавляют также 5—20 *г/л* диспергатора. О. С.

44597 П. Способ нанесения пигментов на текстильные изделия. Гензель, Пюттер, Зукфюлль, Цервас (Verfahren zum Pigmentieren von Textilien. Gensel Herbert, Pütter Rolf, Suckfüll Fritz, Zervas Paul) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 886590, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8944 (нем.)

Нанесение пигментов на текстильные изделия, напр. чулки из искусств. шелка, производится с помощью водн. дисперсии пигмента в присутствии водорастворимых продуктов алкилирования уретанов, содержащих группы, способные к образованию ониевых соединений, в частности продуктов р-ции диизоцианатов и диоксисоединений с третичными N-, P- или тиоэфирной группой. Напр., применяется р-р, содержащий в 1000 ч. воды 1 ч. TiO_2 и 0,1ч. четвертичного соединения, полученного действием диметилсульфата на полиуретан из метилдиэтаноламина и гексадиизоцианата. Вискозный креп при этом матируется без изменения окраски и устойчивости к свету. З. П.

44598 П. Способ получения на волокне коричневых нерастворимых азокрасителей (Procédé de production de colorants azoïques bruns et insolubles sur la fibre) [Naphtol-Chemie Offenbach]. Франц. пат. 1046200, 3.12.53 [Teintex, 1954, **19**, № 6, 465 (франц.)]

Коричневые нерастворимые азокрасители на волокне получают из щел. солей 1-ациламино-6-оксинафталина или 2-ациламино-7-оксинафталина и диазотированного 4-аминодифениламина или его замещ. производных. Этот способ позволяет получать коричневые расцветки на белом фоне и цветные расцветки на коричневом фоне по способу резервирования с помощью кубозолевых красителей в присутствии аммонийных солей нелетучих к-т, $NaClO_3$ и NH_4VO_3. О. С.

44599 П. Способ образования нерастворимых азокрасителей на полиамидных волокнах и их смесях с другими волокнами (Procédé d'obtention de colorants azoïques insolubles dans l'eau sur des fibres de polyamides ou leurs mélanges avec d'autres fibres) [Naphtol-Chemie Offenbach]. Франц. пат. 1079864, 3.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 646 (франц.)]

Для образования нерастворимых азокрасителей на полиамидных волокнах их обрабатывают одновременно или последовательно щел. или нейтр. р-рами или суспензиями следующих в-в: А — азосоставляющей ароматич. амина, содержащего алкил-, арил-, алкокси-, фенокси-, амино-, фенилазо- или ациламиногруппу; Б — диазосоединения, получаемого при р-ции оксидиалкиламина общей ф-лы RNHR' (R и R' — алкилы, из которых по крайней мере один содержит оксигруппу, напр., диэтаноламин или метилэнэтаноламин) с диазопроизводным первичного ароматич. амина, не содержащего нитро-, трифторметил-, циан-, фенилсульфо-, сульфо- или карбоксильных или двух галоидных групп. Далее волокна обрабатывают к-той. Таким образом можно получать прочные окраски или набивки на полиамидных волокнах или на смесях их с хлопком, шерстью и ацетатным филаментарным или штапельным волокном, желтого, красного, бордо, синего, коринф, черного и коричневого цветов. О. С.

44600 П. Способ получения прочных к свету и погоде окрасок от золотисто-желтого до коричневого цветов на анодированном алюминии и его сплавах (Procédé pour la production de colorations allant du jaune-or au brun foncé, solides à la lumière et aux intempéries, sur l'aluminium et ses alliages oxydés anodiquement) [Durand et Huguenin (A.-G.)]. Франц. пат. 1077348, 5.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 495 (франц.)]

Способ окраски состоит в том, что анодированный Al

и его сплавы погружают попеременно не менее 2 раз в водн. р-р гидролизованного коллагена конц-ии 0,05—10% и в водн. р-р $KMnO_4$ конц-ии 0,01—10%. О. С.

44601 П. Крашение соломенных циновок с применением масла из семян *Anacardium occidentale*. **Сато, Асагоси** (Dyeing of straw mat by the utilization of cashew nut oil. Sato Kaoru, Asagoshi Kazuo). Япон. пат. 1939, 6.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4854 (англ.)]

Циновки окрашивают р-ром в бензоле светлозеленого масла из семян *Anacardium occidentale* и затем набивают печатной краской, содержащей указанный р-р, высыхающее масло, алкидную смолу и красители. О. С.

44602 П. Способ повышения прочности окрасок природных и синтетических материалов (Procédé d'amélioration de la solidité des matières colorantes fixées sur des matières d'origine naturelle et synthétique) [The Bradford Dyers Association Ltd]. Франц. пат. 1079766, 2.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 646 (франц.)]

Патентуется способ повышения прочности к трению и мокрым обработкам окрасок и набивок, состоящий в обработке окрашенных материалов в течение 3—15 мин. при 100—200° парами или водн. р-ром изоцианата (напр., диизоцианата гексаметилена, 2,4-диизоцианата толуилена, 2,4-диизоцианата хлорфенилена) в присутствии амида, амидина или аминотриазина. О. С.

44603 П. Составы печатных красок для тканей и методы их нанесения. Симор (Printing compositions for textile fabrics, methods of printing texile fabrics, and the printed textile fabrics resulting therefrom. Seymour Raymond B.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 506998, 2.11.54

Патентуются: 1. Способ набивки тканей, заключающийся в нанесении на ткань печатной краски, состоящей из: а) красителя, б) водн. р-ра 0,5—5,0% (от веса печатной краски) аммониевой соли сополимера соединения группы стирола, метилстирола, бутилстирола или хлорстирола и соединения группы производных ангидрида малеиновой к-ты (напр., аммониевой соли сополимера стирола и малеинового ангидрида) с поперечными «мостиками,» полученными действием 0,1—1,0% (от веса сополимера) дивинилбензола, и в) CH_2O или образующих CH_2O в-в, с последующими сушкой, запариванием и кратковременной термич. обработкой ткани при 200—300°. 2. Способ набивки тканей, заключающийся в нанесении на них печатной краски, состоящей из растворимого кубового красителя и водн. р-ра 0,5—5,0% (от веса краски) щел. соли сополимера стирола и малеинового ангидрида с поперечными «мостиками», полученными действием 0,1—1,0% (от веса сополимера) дивинилбензола, с последующими сушкой, запариванием и промывкой ткани. 3. Печатные изделия, полученные по описанным методам. В. З.

44604 П. Эмульсии красителей, применяемые для набивки тканей, и способ их получения. Ауэр (Teinture et émulsions colorantes utilisables pour l'impression des tissus et leur procédé de préparation. Auer L.). Франц. пат. 1080028, 6.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 646 (франц.)]

Патентуются составы для набивки текстильных материалов, представляющие собой водн. эмульсии типа масло в воде и содержащие в основном следующие в-ва: А — связующее типа смолы, полимеризующейся при т-ре $\leqslant 105°$, состоящее в основном из: а) смолообразного эфира полиненасыщенной жирной к-ты и продукта конденсации эпигалоидгидрина с многоядерным полифенолом, б) фиксирующих в-в (15—40%), напр. мочевино- или меламиноформальдегидных смол, растворимых в органич. р-рителях, в) пигмента (3—15%), напр. фталоцианина, нерастворимого азокрасителя или кубового красителя, причем содержание этого пигмента должно быть $< 50\%$ от общего содержания твердых в-в. Б — летучего органич. р-рителя (33,5—64,7%), напр. алифатич. или ароматич. углеводорода или эфирного масла для лаков и красок. Г — воды (15—34,7%). Д — может присутствовать также а) защитный коллоид, напр. метилцеллюлоза или карбоксиметилцеллюлоза, б) эмульгатор, напр. хлористый цетилдиметилбензиламмоний, и в) в-во, предупреждающее пенообразование. О. С.

44605 П. Печатная краска (Pâte pour impression) [Owens Corning Fiberglas Corp.]. Франц. пат. 1076404, 26.10.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 493 (франц.)]

Новая водн. печатная краска для набивки текстильных материалов, особенно из стеклянного волокна, содержит: 1) 2—6 вес.% производного крахмала, переходящего в нерастворимое состояние при р-ции с комплексным соединением и альдегидом, напр. щел. соли производного крахмала, не желатинирующего и содержащего карбоксильные и сульфогруппы; 2) 0,5—2 вес. % водорастворимого производного целлюлозы, напр., простого или сложного эфира или соли (напр., карбометилцеллюлозы); 3) сополимер бутадиена и акрилонитрила, содержащий, напр., 15—35 вес.% акрилонитрила; кол-во сополимера приблизительно равно кол-ву крахмала; 4) органич. пигмент в кол-ве, достаточном для получения требуемой окраски. О. С.

44606 П. Крашение и печатание тканей (Dyeing or printing materials) [Ciba A.-G.]. Австрал. пат. 161178, 161179, 3.03.55

Патентуется способ крашения и печатания изделий из целлюлозных волокон металлсодержащими азокрасителями, умеренно растворимыми в воде. Красильный р-р или печатная краска должна иметь р-цию от нейтр. до слабощел. и содержать: 1. Краситель минимум с двумя азогруппами, способный образовывать соединения с металлами, умеренно растворимые в воде; (пат. 161178) Краситель минимум с двумя азогруппами, из которых по крайней мере одна является *о, о'*-диоксиазогруппой или *о*-окси-*о'*-карбоксиазогруппой, способный образовывать комплексные соединения с металлами, умеренно растворимые в воде (пат. 161179). 2. Амин, содержащий не менее одной аминогруппы, отделенной двумя атомами С от OH-группы. 3. Анион фосфорной к-ты, минимум с двумя атомами P. 4. Щелочеустойчивое соединение металла с атомным номером 27—29. З. П.

44607 П. Установка для печатания сетчатыми шаблонами. Дарль (Machine à imprimer à l'écran de soie. Darles L.). Франц. пат. 1064880, 18.05.54 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 50, 139 (франц.)]

Патентуемая установка отличается тем, что на ее опорном столе расположена пластина из стекла или другого прозрачного материала, под которой помещается осветитель, что облегчает трафление в процессе набивки. Установка снабжена двумя сжимающимися боковыми щеками, снабженными пазами, двумя винтами для регулирования (по высоте) положения шаблона относительно стеклянной пластины и рычагами с противовесами для автоматич. опускания и подъема сетчатого шаблона при печатании. Л. Б.

44608 П. Состав для обработки текстильных волокон и пряжи (Mittel zum Behandeln von Textilfasern und Garnen) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 301410, 16.11.54 [Chimia, 1955, **9**, № 2, 48 (нем.)]

Патентуется состав из воды, анионактивного в-ва, повышающего мягкость волокон, и высококипящего органич. соединения, перегоняющегося с водяным паром и по крайней мере частично растворяющегося в воде для замедления ее испарения. Этот состав придает шелку и искусственным волокнам скользкость и

гибкость, что облегчает их переработку на вязальных машинах. З. П.

44609 П. **Способ получения основных полигликолевых эфиров** (Verfahren zur Herstellung eines basischen Polyglykoläthers) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 288633, 288634, 16.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 14, 8555 (англ.)]

Соединения $C_{18}H_{37}O(CH_2CH_2O)_1CH_2CH_2N(CH_3)_2$ и 2,4-(*трет*-$C_5H_{11})_2C_6H_3O(CH_2CH_2O)_{11}CH_2CH_2N(CH_3)_2$ получают по ранее описанному методу (РЖХим,1954, 44003). Первое представляет собой пастообразную массу, второе — масло. Оба соединения растворяются в воде, давая прозрачные р-ры, и могут применяться в качестве выравнивателей. Т. Ф.

44610 П. **Способ изготовления водорастворимых продуктов конденсации. Баллауф, Веглер, Драпаль** (Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kondensationsprodukte. Ballauf Albert, Wegler Richard, Drapal Othmar) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 875722, 7.05.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1846 (нем.)]

Продукты конденсации фенолов, CH_2O и алкилированных ароматич. углеводородов подвергают р-ции замещения окисью алкилена. Получаемые продукты пригодны для использования в качестве непенящихся выравнивателей. Пример: 420 ч. продукта конденсации ксилола и CH_2O конденсируют с 290 ч. крезола и 3 ч. толуолсульфохлорида при 180—190° до получения 560 ч. твердой смолы. 33 ч. смолы сплавляют с 0,2 ч. NaOH и обрабатывают окисью этилена до привеса 68,5 ч. последнего. Паста проявляет высокие выравнивающие свойства при крашении. З. П.

44611 П. **Состав для отделки текстильных изделий. Эймик** (Textile-finishing compositions. Amick Chester A.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 506932, 2.11.54

Патентуется состав, представляющий собой гомог. смесь алкилированного метилолмеламина (I), хотя бы частично растворимого в воде, и соединения (II) общей ф-лы $R'_n C_6H_4C(=CR_2)C_6H_4R''n$ (R — хлор или бром, R' и R'' — водород, хлор, бром, алкил или алкокси; n — 1 или 2). На 1 ч. I берут 0,05— 1 ч. II. I может быть, напр., метилированным метилолмеламином, а II — 1,1-*бис*-(дихлорфенил)-2,2-дихлорэтиленом. З. П.

44612 П. **Способ придания текстильным изделиям, бумаге, коже, меху и гидратцеллюлозным пленкам гидрофобности. Ширм** (Verfahren zum Hydrophobieren von Textilgut, Papier, Celluloseliydratfolien, Leder und Pelzwerk. Schirm Erik) [Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 931887, 18.08.55

Патентуется способ придания текстильным и другим изделиям гидрофобности, основанный на нанесении на них низкомолекулярных алифатич., изоциклич. или гетероциклич. полиизоцианатов, полиизотиоцианатов или азидов поликарбоновых к-т в смеси с высокомолекулярными одно- или двухатомными спиртами с содержанием ≥8 атомов С или одноатомными фенолами, карбоновыми к-тами, аминами, после чего проводят термич. обработку. Возможно также использование для нанесения на изделия продукта взаимодействия названных в-в, заранее полученного путем соответствующей р-ции. Пример: на водяной бане сплавляют смесь 3 ч. толуилен-2-4-диизоцианата и 4 ч цетилового спирта. Продукт р-ции растворяют в 700 ч. бензина. Этим р-ром пропитывают вискозный шелк, затем его сушат с рекуперацией р-рителя и нагревают 30 мин. при 100—120°. Получается гидрофобный эффект, стойкий к действию органич. р-рителей и стирке в мыльном растворе. А. П.

44613 П. **Способ обработки текстильных материалов для придания им водоупорности** (Procédé de traitement des matières textiles pour les rendre hydrophobes.) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning.]. Франц. пат. 1078673, 22.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 649 (франц.)]

Для придания текстильным материалам водоупорности их обрабатывают р-рами в одном или нескольких инертных органич. р-рителях (напр., в петр. эф., бзл., CCl_4, трихлорэтилене, перхлорэтилене) следующих в-в: А — продуктов р-ции 1 моля алкоголята Al (напр., алкоголята галоидированного Al, полученного р-цией алифатич. спирта с $AlCl_3$), иногда с последующей термич. обработкой и гидролизом, причем алкоголят Al может быть стабилизирован с помощью органич. летучих соединений, способных образовывать комплексы, и 0,2—2,5 моля органич. кислого одноосновного соединения (предпочтительно высшей алифатич. карбоновой к-ты), способного образовывать соли Al; Б — высокомолекулярных парафиновых углеводородов, напр., парафинового воска; В — природных или синтетич. восков и (или) Г — высокомолекулярных полихлорированных углеводородов в виде вязкого масла или твердого в-ва. Далее следует сушка обработанного материала при т-ре >50° в присутствии влаги. О. С.

44614 П. **Способ гидрофобизации волокнистых материалов** (Rendering fibrous materials hydrophobic) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 717624, 27.10.54 [Dyer, 1955, **113**, № 5, 377 (англ.)]

Патентуется способ, заключающийся в пропитке материала смесями: 1) сополимеров виниловых эфиров ароматич. спиртов (напр. виниловых эфиров циклогексила и декагидронафтила) с олефинами, содержащими в молекуле > 4 атомов С и изопропилиденовую группу (напр., 3-метилбутен (2), 2,3-диметилбутен (2), 2,4-диметилпентен (3), 2,2,4-триметил-3-*трет*—бутилпентен (3), 2,6-диметил-4-изопропилиденгептан); 2) парафина или других жиров или восков. Пример. 2—5 вес. ч. сополимера, состоящего из 80 ч. винилового эфира циклогексила и 20 ч. смеси олефинов, содержащей ~70% 2,4-диметилпентена (3) и 5—10 ч. парафина (т. пл. 54—56°), растворяют в CCl_4. Хлопчатобумажную ткань пропитывают этим р-ром и высушивают на воздухе или при умеренной т-ре. В. З.

44615 П. **Получение продуктов конденсации модифицированных меламиноформальдегидных смол и изделия, обработанные ими** (Production of modified melamine formaldehyde resinous condensation products and materials treated therewith) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 720068, 15.12.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 3, 152 (англ.)]

Продукты конденсации водорастворимых меламиноформальдегидных смол получают нагреванием р-ра меламина, CH_2O и салициловой к-ты или ее солей со щел. металлами (0,5—2,0 молекулы салициловой к-ты или ее соли на 1 молекулу меламина). Реагенты смешивают с водой, осторожно нагревают до получения прозрачного р-ра, затем продолжают нагревание до получения продукта требующегося мол. веса. Указанные продукты применяют для повышения прочности бумаги в мокром виде и в качестве отделочных препаратов для текстильных изделий. З. П.

44616 П. **Метод обработки текстильных материалов, содержащих шерсть. Эймик** (Method of treating wool-containing textile materials and products thereof. Amick Chester A.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 506939, 2.11.54

Патентуется способ придания текстильным материалам, содержащим шерсть, малоусадочности и молестойкости, заключающийся в обработке смесью частично водорастворимого алкилированного метилолмеламина (I) и соединения типа (II), где R — хлор или

бром, R′ и R″ —водород, хлор, бром, алкил, алкокси, $n = 1$ или 2 (напр., смесью метилированного метилолмеламина с 1,1-*бис*-(дихлорфенил)-2,2-дихлорэтиленом или с 1,1-диксилил-2,2-дихлорэтиленом). Берут 0,05—1 часть II на каждую часть I с тем, чтобы в готовом изделии содержалось 2—25% продукта конденсации от веса сухого материала. После высушивания материал подвергают термич. обработке при 120—200° Е. Т.

44617 П. Способ защиты текстильных материалов от повреждений (Procédé pour la protection des textiles) [Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization]. Франц. пат. 1078898, 24.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 651 (франц.)]

Патентуется способ защиты текстильных материалов из шерсти и других волокон животного происхождения от разрушения личинками насекомых, отличающийся применением для обработки этих материалов поверхностноактивных анионных в-в — алкил- или арилсульфокислот или их водорастворимых солей, или сульфатов жирных спиртов и их водорастворимых солей, предпочтительно, при нагревании или в кислой среде, в условиях, обеспечивающих их взаимодействие с волокном. Пригодными для применения по этому способу являются соединения общей ф-лы: $R(C_6H_4)SO_3H$; $R'(C_{10}H_6)SO_3H$; $R'(R'')(C_{10}H_5)SO_3H$; $R'''OOC\text{-}CH(\text{—}CH_2COOR'''')SO_3H$ (R — алкил с прямой или разветвленной цепью с содержанием > 8 атомов C, R′ и R″ — алкилы с прямой или разветвленной цепью с содержанием >3 атомов C, непосредственно связанных с нафталиновым ядром, R‴ и R⁗ — алкилы с прямой или разветвленной цепью, содержанием >6 атомов C. О. С.

44618 П. Обработка синтетических текстильных волокон и изделий из них. Питерс (Treatment of synthetic textile materials. Peters H. W.) [British Nylon Spinners, Ltd]. Англ. пат. 717698, 3.11.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1955, **31**, № 369, 88 (англ.)]

Для предупреждения пожелтения и снижения прочности к разрыву и истиранию изделий из синтетич. волокон (в частности, из полиамидных) в процессе фиксирующей обработки, обычно проводимой при т-ре до 225°, предлагается вводить в состав волокон до 1% соединений типа фенола, гидрохинона, резорцина, β-нафтола, катехина или продуктов их замещения галоидами или алкильными, карбоксильными, сульфогруппами. Целесообразно одновременно проводить и обработку солью фосфорноватистой к-ты согласно англ. пат. 639893. Текстильные изделия пропитывают водн. р-ром стабилизирующего в-ва и высушивают. Испытания образцов трикотажа из найлона после обработки β-нафтолом и исходных, подвергнутых нагреванию 15 мин. при 216°, показали снижение устойчивости к истиранию, соответственно, на 4,5 и 15% и вязкости р-ров найлона, соответственно, на 9 и 29%. К. Ш.

44619 П. Непрерывная обработка бесконечного кабеля после прядения. Уэрмелл, Миллидж (Verfahren zur fortlaufenden Naßbehandlung eines frisch gesponnenen endlosen künstlichen Fadenkabels. Wormell Robert Louis, Millidge Alfred Frank) [Courtaulds Ltd]. Пат. ФРГ 879281, 11.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 16, 3604 (нем.)]

Для отверждающей обработки кабеля из вискозных или казеиновых нитей его вводят в жидкость, отличающуюся более низкой плотностью сравнительно с в-вом нитей таким образом, что он опускается на находящуюся внутри жидкости решетку с отверстием, через которое и выбирается при скорости, автоматически регулируемой весом его витков, лежащих на решетке. О. С.

44620 П. Огнестойкие текстильные изделия и способ их получения (Textiles imprégnés d'un produit ignifuge stable et leur procédé d'ignifugeage) [Dr. Quehl et Co. G. m. b. H.]. Франц. пат. 1080314, 8.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 653 (франц.)]

Патентуется способ придания текстильным изделиям огнестойкости, состоящий в обработке их в р-рах, содержащих следующие в-ва: а) одну или несколько придающих огнестойкость окисей металлов, напр. трехокись сурьмы, окись свинца, окись сурьмы; б) хлорированный поливинилхлорид в р-ре или дисперсии, обеспечивающий фиксацию указанных окисей на волокнах; в) слабые щелочи, напр. аммиак или триэтаноламин, в кол-ве, достаточном для установления pH ванны ⩾ 7; г) (иногда) гидрофобные в-ва, напр. жирные к-ты, мыла или эмульсии восков или парафинов, пигментные красители и (или) в-ва, придающие текстильным изделиям мягкость. Обработанные изделия могут быть затем пропитаны р-ром, содержащим формиат или ацетат Al или другие, придающие водоупорность в-ва. О. С.

44621 П. Способ придания огнеупорности действием растворов, содержащих соли титана и сурьмы (Flameproofing by titanium- and antimony-containing solutions) [Du Pont de Nemours and Co., E. I.]. Англ. пат. 721586, 12.01.55 [Dyer, 1955, **114**, № 1, 55 (англ.)]

Патентуется усовершенствованный способ придания изделиям из целлюлозных волокон огнеупорности, основанный на применении р-ров, содержащих соли Ti, Sb и одноосновной к-ты. Напр., стабильный разб. р-р сурьмяно-титанового комплекса получается при взаимодействии технич. $TiCl_4$ и Sb_2O_3 в присутствии H_2O (соотношение: 1 моль HCl на 2 моля $TiOCl_2$ и на 1 моль $SbCl_3$). После пропитывания этим р-ром при ~ 25° и отжима изделие пропускают через осадительную ванну с содержанием к-т, NH_4OH, солей аммония, гидратов окисей или солей щел. металлов для образования на волокнах титано-сурьмяного комплекса в водонерастворимой форме. Далее проводят тщательную обработку изделия р-ром мыла и промывку. Пример: Безводн. $TiCl_4$ вводят в воду в условиях, способствующих выделению газообразного HCl. Полученный р-р, содержащий 400 *г/л* TiO_2 и 380 *г/л* HCl, смешивают с равным объемом р-ра $SbCl_3$ (содержание 400 *г/л* Sb_2O_3). В смешанном р-ре содержание TiO_2 и Sb_2O_3 составляет каждого по 200 *г/л*. Ткань пропитывают в этом р-ре 5 мин., накатывают туго на ролик, выдерживают 15 мин., обрабатывают насыщ. р-ром Na_2CO_3 до нейтр-ции, обрабатывают р-ром мыла, промывают, высушивают и проводят термич. обработку (15 мин., 105°). При испытаниях ткань обнаруживает высокую огнеупорность. П. М.

44622 П. Аминированные смолы, содержащие фосфор, и применение их для придания текстильным волокнам огнестойкости. Ривс, Гатри (Résines aminées contenant du phosphore et procédé d'obtention de fibres organiques rendues ininflammables à l'aide de ces résines. Reeves Wilson A., Guthrie John D.) [Albricht & Wilson Ltd]. Франц. пат. 1078709, 23.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 649, 651 (франц.)]

Для получения невоспламеняемых синтетич. смол вводят в р-цию: а) полифункциональное соединение, содержащее аминофенокси- или ацильную группу, напр., меламин, гуанидин, мочевину или производное целлюлозного волокна, содержащее первичные аминогруппы, напр., аминоэтилированные волокна хлопка; б) хлористый тетракис-(оксиметил)-фосфоний или окись трис-(оксиметил)-фосфина, и в) (иногда) CH_2O при 50—100°. Р-цию прекращают до завершения про-

цесса конденсации; пропитывают текстильный материал водн. р-ром или суспензией полученного продукта, сушат, напр. при 65° и проводят термич. обработку при 80—160° в течение 4 мин. О. С.

44623 П. Усовершенствованный способ обработки нитей. Мак-Леллан (Perfectionnement aux procédés de traitement de fil. McLellan K. Murray) [Courtaulds Ltd]. Франц. пат. 1080781, 13.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 655 (франц.)]

Патентуется способ обработки текстильных нитей (вискозных) при повышенной т-ре, уменьшающий потери тепла и отличающийся тем, что нить наматывают в форме спирали и нагревают эту спираль, заставляя циркулировать внутри нее в-во, переносящее тепло, напр. водяной пар, р-р разб. к-ты, воду, маслообразное в-во, или другие жидкости, обычно применяемые для обработки волокон. Для применения этого способа сконструирована аппаратура. О. С.

44624 П. Усовершенствованный способ и устройство для изготовления тканей с приклеенным ворсом (Perfectionnements aux procédés et dispositifs de floquetage des tissus) [Soc. An. de Machines Electrostatiques «S. A. M. E. S.»]. Франц. пат. 1078990, 24.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 651 (франц.)]

Патентуется способ закрепления волокон ворса на поверхности ткани, при котором устраняется закатывание волоконец ворса на решетке в электростатич. машине, отличающийся тем, что зону между поверхностью конвейерного полотна с ворсом и решеткой, а также саму решетку подвергают действию тока воздуха, скорость которого достаточно высока, чтобы вызвать встряхивание ворсинок, находящихся в электростатич. поле, но недостаточна для извлечения этих ворсинок из зоны, находящейся под решеткой. О. С.

44625 П. Плиссированные изделия из найлона и способ их получения (Nylon plissé and process of making same) [Sayles Finishing Plants, Inc.]. Англ. пат. 708753, 12.05.54 [Dyer, 1954, **112**, № 2, 125 (англ.)]

Для получения складчатых эффектов на ткани из найлона предлагается ее обработка 30%-ным р-ром галоидоуксусной к-ты или какой-либо другой галоидозамещ. алифатич. монокарбоновой к-ты, напр. монохлор-, дихлор-, трихлор-, бромуксусной, альфахлор-, бетахлор-, альфабром-, бетабромпропионовой. Так, монохлоруксусную к-ту соответствующей конц-ии в смеси с загусткой наносят на изделие путем печатания в виде полос с небольшими интервалами. По другому варианту на изделие наносят путем печатания в виде полос резерв, напр. парафиновую эмульсию и стеарат аммония в равных частях, затем проводят обработку всего изделия монохлоруксусной к-той. При введении в р-р к-ты, применяемой для усадки найлона, красителей для ацетатного волокна, получают одновременно окраску соответствующих участков. Волокна, обработанные названными к-тами, приобретают увеличенное сродство к прямым, кислотным, ацетатным, основным и кубовым красителям, что дает возможность получить различные эффекты окраски. Примерный состав печатной краски: монохлоруксусная к-та (кристаллич.) 20 *г*, вода — 15 *г*, крахмальная загустка — 4 *г*. Через 5 мин. после печатания изделие тщательно промывают в теплой воде, сушат без натяжения, затем пропускают через ширительную раму без подогрева. Л. С.

44626 П. Способ получения веществ с высоким содержанием серы. Хове, Фукс (Verfahren zur Herstellung hochschwefelhaltiger Stoffe. Hove Hugo vom, Fuchs Otto) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 911544, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2566 (нем.)]

Патентуется способ получения в-в с высоким содержанием серы, по которому: 1) к водн. р-ру щел. или щел.-зем.сульфгидратов или смесей их с щел. или щел.-зем. сульфидами добавляют при повышенной т-ре CH_2O и неорганич. и (или) органич. к-ты, причем pH реакционной смеси устанавливается ~ 6—8; 2) добавляют минер. к-ты отдельно или в смеси, включая CO_2; 3) в конце р-ции присутствует избыток CH_2O или к-ты. Пример: 145 ч. безводн. Na_2S растворяют в 1,8 *л* холодной воды, добавляют водн. р-р H_2SO_4, содержащий 95 ч. H_2SO_4 96%-ной, и затем нагревают до 85°. В течение $^3/_4$ часа постепенно вводят 1,5 *л* водн. р-ра, содержащего 56 ч. CH_2O и 95 ч. H_2SO_4 96%-ной. При этом образуется белый хлопьевидный осадок, который промывают водой. Получаемый продукт (содержание S 50—70%) может быть применен в качестве матирующего в-ва в текстильной пром-сти. О. С.

См. также: 44059, 44218, 44523, 44681, 44789, 44854, 44960, 44991, 44998, 45210, 45257.

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ

44627. Современное состояние химии взрывчатых веществ. Намба (火薬化學における最近の話題・難波桂芳), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953, **6**, № 11, 593—598 (япон.)

Обзор. Библ. 20 назв. К. Т.

44628. Механизм горения порохов и взрывчатых веществ. Йохансон (Mechanism of combustion gunpowders and explosives. Johansson C. H.), Engrs. Digest., 1954, **15**, № 1, 12—14, 36 (англ.) См. РЖХим, 1955, 12747.

44629. К вопросу об оценке чувствительности взрывчатых веществ к механическим воздействиям по результатам испытания на копре. Андреев К. К., Маурина Н. Д., Русакова Ю. А., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 3, 533—536

Показано, что стандартный метод определения чувствительности взрывчатых в-в к удару испытанием их на копре дает лишь условную, в отдельных случаях не отражающую действительность характеристику их опасности в обращении. На примерах испытания порошкообразного и прессованного, парафинированного и непарафинированного азида свинца как с применением стальных, так и свинцовых прокладок подтверждена теория Холево, согласно которой необходимым условием возникновения взрыва при ударе является смещение частиц взрывчатого в-ва относительно друг друга, приводящее к возникновению местных разогревов. Если же взрывчатое в-во обладает малой текучестью или испытание его проводится при таких условиях, которые не благоприятствуют их течению, то даже очень легко взрывающиеся в-ва могут давать очень малую частоту взрывов. М. Ф.

44630 П. Получение нитраминов. Райт, Чут (Nitramines and their preparation. Wright George, Chute Walter John) [The Honorary Advisory Council for Scientific and Industrial Research]. Пат. США 2678927, 18.05.54

3,7-Динитропентаметилентетрамин получают обработкой гексаметилентетрамина конц. HNO_3; образовавшийся гексоген отделяют от маточного р-ра и, доведя pH этого р-ра до 5,6, осаждают 3,7-динитропентаметилентетрамин, после чего его отделяют от маточного раствора. Н. П.

44631 П. Производные гуанидина. Мак-Кей (Guanidine derivatives. McKay A. F.) [Minister

of national defence of her majesty's canadian government]. Англ. пат. 712461, 21.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i413 (англ.)]

Вещества общей ф-лы $O_2NHNC(NHC_6H_4R) = N(CH_2)_2NHNO_2$ (R — H, низший алкил, алкоксил, галоид, окси- или ациламидогруппа) получают р-цией 1-нитро-2-нитроамино-4,5-дигидроглиоксалина (I) с $H_2NC_6H_4R$ в кипящем водн. или конц. спирте. Смесь 8,5 ч. I, 9,4 ч. анилина и 65 ч. 95%-ного спирта кипятят 75 мин., затем охлаждают и подкислением 10%-ной HCl выделяют 8,5 ч. N″-нитро-N′-фенил-N-(2-нитроаминоэтил)-гуанидина, т. пл. 139,5—140,5°. Аналогично получены другие производные N″-нитро-N-(2-нитроаминоэтил)-гуанидина (указаны заместитель у N′ и т-ра плавления): *n*-анизил, 176,5—177°; *n*-фенетил, 134—135,5°; *n*-хлорфенил, 155—156°; *n*-бромфенил, 153—153,5°; *n*-толил, 163,5—164°; *м*-хлорфенил, 124—125°; оксифенил, 172—173°; *n*-*втор*-амилфенил, 137—138°; *n*-ацетамидофенил, 185—189°. Продукты обладают взрывными свойствами, усиливающимися при дальнейшем нитровании. В. У.

44632 П. Взрывчатые смеси. Б а у д е н, Б л э к в у д (Explosive mixtures. B o w d e n F. P., B l a c k w o o d J. D.). Англ. пат. 715827, 22.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2736 (англ.)]

В состав черного пороха, не содержащего S, входит 70% KNO_3 и 30% древесного угля, к которому добавляют 10—15% какой-либо соли муравьиной к-ты и щел. металла. Такие пороха по своим свойствам сходны с обычными, содержащими серу. М. Ф.

44633 П. Чувствительные составы, содержащие нитрогуанидин или гуанидиннитрат, образующие при взрыве газообразные продукты. Т е й л о р, Х а т ч и с о н (Sensitized gaz producing compositions containing nitroguanidine or guanidine nitrate. T a y l o r J a m e s, H u t c h i n s o n A l e x a n d e r C a n t l a y) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 490241, 3.02.53

Недетонирующие взрывчатые заряды состоят в основном из нитрогуанидина или гуанидиннитрата, содержащих Cu-сенсибилизатор, представляющий собой медь, окись меди, хлористую или щавелевокислую медь. В частности, патентуется добавка 2—20% хлористой меди к гуанидиннитрату. М. Ф.

44634 П. Инициирующий взрывчатый состав для снаряжения детонаторов и способ его получения (Composition pour amorces de détonateurs et son procédé de fabrication) [Imperial Chemical Industries, Ltd.]. Франц. пат. 1075495, 18.10.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 3, 484 (франц.)]

Состав содержит в основном азид свинца и небольшое кол-во средней свинцовой соли динитрофенола, в частности 2,4-динитрорезорцина. М. Ф.

44635 П. Аммиачноселитренное взрывчатое вещество. Д е й в и д с о н, Р и г б и (Ammonium nitrate blasting explosives. D a v i d s o n S a m u e l, R i g b y C h a r l e s) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2680068, 1.06.54

Для повышения водостойкости применяемых для взрывных работ взрывчатых в-в рекомендуется добавлять к ним в процессе получения небольшое кол-во какого-либо набухающего или растворимого в воде эфира целлюлозы или крахмала; эфир должен быть равномерно распределен в полученной смеси. М. Ф.

44636 П. Способ производства зажигательного шнура и составов, применяемых для его изготовления. З е н ф т м а н, Ф о р л и н (Process for the manufacture of fuzes and composition therefor. Z e n f t m a n H e n r y k, F o r l i n J o s e p h E m l y n) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 492055, 14.04.53

Тщательно смешивают способную к быстрому горению смесь восстановителя и такого соединения свинца, которое при нагревании разлагается с образованием окиси свинца и свободного O_2, недетонирующего термопластичного материала, содержащего нитроцеллюлозу, желатинированную нелетучим пластификатором, и выпрессовывают состав в виде сплошного прутка, предварительно добавляя к нему вещества, препятствующие затвердеванию состава во время выпрессовывания. В качестве таких в-в применены водорастворимые алифатич. поликарбоновые к-ты, кислый щавелевокислый калий, бутиловый эфир этиленгликоля и смеси этих в-в в кол-ве 2% от веса пластифицированной нитроцеллюлозы. Выпрессовывание производят при 80—115°. Б. К.

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

44637. Рост участия Imperial Chemical Industries в производстве фармацевтических продуктов.— (I. C. I.'s growing interests in pharmaceuticals.—), Manufact. Chemist, 1955, 26, № 7, 300—302 (англ.)

44638. Проблема использования отходного сульфатного скипидара для производства лекарственных веществ. Б о б р а н с к и й, Я к у б е ц, П о м о р с к и й (Zagadnienie wykorzystania odpadkowej terpentyny siarczanowej do produkcji środków leczniczych. B o b r a n s k i B., J a k ó b i e c T., P o m o r s k i J.), Acta polon. pharmac., 1955, 12, № 2, 91—96 (польск.; рез. русс., англ.)

При дистилляции польского сульфатного скипидара (отхода) получают 40% пиненовой фракции (или 23% чистого пинена), очищенной от соединений серы и пригодной для синтеза терпингидрата и камфоры. Выход последней на исходный скипидар ~50% выхода, получаемого из экстракционного скипидара. Я. Ш.

44639. Об использовании отходов в производстве ациланилидсульфохлоридов. Б а р а ш к о в С. Г., А р т ю х о в а Т. Г., Мед. пром-сть СССР, 1955, № 3, 26—28

Предложен способ регенерации H_2SO_4 и HCl из избыточной $ClSO_3H$ в процессе произ-ва сульфохлоридов (I): ациламинобензол-I, *n*-хлорбензол-I и *n*-фенилуретилан-I путем двуступенчатого разложения сульфомассы. Предложены способы использования отходной H_2SO_4 в разных отраслях пром-сти. Ю. В.

44640. 3-метилпентин-ол-3, как новое снотворное. У л ь р и х (Über das 3-Methylpentin-ol-3 als Vertreter eines neuen Schlafmitteltypus. U l l r i c h W.), Österr. Apoth.-Ztg, 1954, 8, № 50, 778—779 (нем.)

В качестве нового снотворного предлагается 3-метилпентин-ол-3 (I), $CH_3C(OH)(C \equiv CH)CH_2CH_3$, жидкость с острым вкусом, т. кип. 122°, с щел. р-ром Ag-солей I дает нерастворимый осадок. Пройдя фармакологич., биохимич. и клинич. испытание, I показал хорошую активность как снотворное, незначительную токсичность и отсутствие побочных явлений при назначении внутрь. I применяется также при удалении зубов и, с некоторым успехом, при состоянии психич. напряжения. Ю. В.

44641. Анилин как продукт разложения препаратов новокаина. Ц ё л ь н е р, В а ш т а г (Anilin als Zersetzungsprodukt von Novocain-Zubereitungen. Z ö l l n e r E v a, V a s t a g h G á b o r), Pharmaz. Zentralhalle, 1955, 94, № 1, 3—8 (нем.)

Установлено, что, помимо известных продуктов разложения препаратов новокаина (I) — *n*-аминобензойной к-ты (II) и диэтиламиноэтанола, уменьшающих анестезирующее действие I, но безвредных для организма, при хранении I, в результате декарбоксилирования

II, образуется анилин (III). Исследовано влияние т-ры и pH среды на образование III; наибольшее образование III наблюдалось при pH 6, установлено также некоторое повышение образования III из более конц. р-ров I. Испытание 60 образцов препаратов I, на которые поступали жалобы, показало отсутствие III в тех образцах, которые дали только снижение местного анестезирующего действия или были окрашены; III был обнаружен (от 10 до 120 γ/*мл*) в тех образцах, применение которых сопровождалось побочными действиями (болями, отеками и т. п.). III определялся в отгоне бромометрически и колориметрически (синее окрашивание с фенолом и хлорамином Т в щел. среде), причем в большинстве случаев результаты хорошо совпадали. Ю. В.

44642. **Производство хинина в бельгийском Конго.** Копе, Яммар (La production de quinine au Congo Belge. Copet A., Jammar M.), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 8, 869—875 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Описание произ-ва хинина на з-де, перерабатывающем 600 *т* хинной корки в соли хинина. Ю. В.

44643. **Растительное сырье, содержащее алкалоиды, снижающие давление.** Мушинский (Hipotensyjne surowce alkaloidowe. Muszyński Jan), Farmacja polska, 1955, **11**, № 5, 102—103 (польск.)

Дан обзор новых гипотенсивных алкалоидных лечебных средств, описаны их применение и исходное растительное сырье. Алкалоид резерпин выпущен фирмой Циба под названием серпасиль. Сильное гипотенсивное действие оказывают препараты из растения *Veratrum album* L. или *V. lobelianum* Bernh. v. *Liliaceae*, содержащие алкалоиды, являющиеся производными циклопентенфлуорена или циклопентенфенантрена: йервин $C_{27}H_{39}O_3N$, рубийервин $C_{27}H_{43}O_2N$, протовератридин $C_{32}H_{51}O_9N$, протовератрин $C_{39}H_{61}O_{13}N$, гермарин $C_{37}H_{95}O_{11}N$. Протовератрин выпущен фирмой Сандоз под названием пуроверин. В Фармакопею СССР VIII введен открытый Ореховым алкалоид сальсолидин. Я. Ш.

44644. **Хроматография алкалоидов на фильтровальной бумаге.** Маргасинский, Шиманская, Василевская (Chromatografia alkaloidów nabibule. Margasiński Z., Szymańska A., Wasilewska L.), Acta polon. pharmac., 1955, **12**, № 2, 65—84 (польск.; рез. русс., англ.)

Хроматография на бумаге использована для определения и разделения алкалоидов в сложных лекарственных формах. Определение вели на фильтровальной бумаге в виде полосок (2 × 25 *см*), кружков (диам. 9—12,5 *см*) или листов. В качестве р-рителей применяли: спирты (этиловый, амиловый, бутиловый, бензиловый), этиловый эфир, хлороформ и их смеси. Указанные р-рители насыщали водой, NH_3, CH_3COOH, HCl или буферами с известным pH. Применяли также насыщ. водой пиридин или анилин. Наиболее универсальными оказались почти насыщ. водой смеси бутанола (I) с CH_3COOH (II) или HCl (к-той) (III). Напр., 100 *мл* I + 20 *мл* II + 48 *мл* H_2O или 100 *мл* I + 20 *мл* конц. III + 38 *мл* H_2O. Наиболее удобным из охарактеризованных проявителей является усовершенствованный проявитель Драггендорфа, получаемый смешением следующих р-ров: а) $Bi(OH)NO_3$ 0,85 *г*, II 10 *мл*, H_2O 40 *мл*; б) KJ 8 *г*, H_2O — 20 *мл*. Описана техника получения хроматограмм с применением р-ров «а» или «б» 10 *мл*, II 5 *мл*, H_2O 25 *мл*. Полученные для различных алкалоидов величины R_f близки к литературным. Исслед. можно вести с навесками 5—100 *мг*. Я. Ш.

44645. **Количественное определение алкалоидов с помощью ионообменных смол.** Фишер (Quantitative Alkaloid-Bestimmung mittels Jonen-Austauscher. Fischer A.), Pharmaz. Ind., 1955, **17**, № 10, 418—420 (нем.)

Для отделения морфина (I) от примесей других алкалоидов применена анионообменная смола Dowex 2 (Д) (полистиролдивинилбензольная смола с четверичными аммониевыми группами); хроматографич. колонка заменена более совершенным «методом взбалтывания» р-ра I с Д. Опыты с чистыми хлоргидратами эфедрина, бензилморфина, наркотина, папаверина и хинина, бромгидратом эметина, метансульфатом бензилморфина и фосфатом кодеина показали, что метод позволяет определять 97,2—100% исходного алкалоида. Д количественно адсорбирует I. Навеску HCl — I с примесью побочного алкалоида растворяют в чистом метаноле (II) и взбалтывают 3 мин. при 40—45° с 10 *г* Д, добавляют II, вновь взбалтывают 3 мин., фильтруют со скоростью 3—5 *мл/мин*, перколируют II пока не прекратится помутнение при прибавлении 1%-ного р-ра фосфорновольфрамовой к-ты. Для определения побочного алкалоида элюат (50—60 *мл*) разбавляют водой и титруют 0,1 н. HCl в присутствии бромкрезолзеленого. Адсорбированный Д I элюируют 50%-ной CH_3COOH со скоростью фильтрования 3 *мл/мин* и осаждают 2,4-динитрофторбензолом, охлаждают 1—2 часа льдом, фильтруют, дважды промывают по 1,5 *мл* ацетона, сушат 1 час при 75° и взвешивают динитрофениловый эфир I. Из обычных примесей к I адсорбируется Д наряду с I только нарцеин. Разрабатывается аналогичный способ определения I в опии. Ю. В.

44646. **Морфийные алкалоиды в качестве болеутоляющих средств.** Бентли (The morphine alkaloids and the alleviation of pain (I). Bentley K. W.), Chem. Prod., 1955, **18**, № 10, 372—374 (англ.)

Отмечена роль опийных алкалоидов как анальгетиков. Кратко описано их разделение и приведен краткий обзор работ по выяснению структуры морфия и его синтезу. Ю. В.

44647. **О некоторых свойствах продажного вератрина. Сообщение 3.** Аутерхофф, Штаусберг (Über einige Eigenschaften des handelsüblichen Veratrins. 3. Mitteilung. Auterhoff H., Stausberg H.), Arch. Pharmazie, 1954, **287**, № 1, 27—34 (нем.)

Трудность разделения продажного вератрина (I), состоящего приблизительно из 74% цевадина (II) и 26% вератридина (III), объясняется тем, что II и III склонны к ассоциации и образованию молекулярных соединений (напр. из 50% II и 50% III). При разделении I методами адсорбционной и распределительной хроматографии и методом противоточного распределения лучшие результаты получены при противоточном распределении: 10 *г* I обрабатывали 2,8%-ным водн. р-ром CH_3COOH и $CHCl_3$, по 200 *мл* в каждой фазе; после 10-кратного повторения процесса проводили 5 операций по методу «однофазного изъятия» (Hecker E., Darlson P., Z. Naturforsch., 1950, 5b, 237); получено 2,82 *г* 79,4%-ного III, 2,33 *г* 10,2%-ного III, 3,82 *г* II. Разработан метод качеств. определения III в I: 50—100 *мг* в-ва смешивают с 2—3 *г* безводн. $AlCl_3$ и нагревают 30 мин. при 170—180°; растворяют в 50 *мл* воды, нейтрализуют $NaHCO_3$ до pH 7. При наличии III от капель 1%-ного р-ра $FeCl_3$ — желтозеленое окрашивание. Предложен метод колич. определения III в I: навеску 500—100 *мг* I нагревают с 10 *мл* 72%-ной H_2SO_4, 15 мин. при 180° (т-ра бани). Охлаждают реакционную смесь, выливают в 40 *мл* воды и прибавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра $FeCl_3$. Охлаждают, прибавляют 30 *мл* 25% NH_4OH до pH ~9, разбавляют до 100 *мл*, фильтруют и определяют содержание III с помощью фотометра Pulfrich с фильтром S-50. Сообщение 2 см. РЖХим, 1954, 43031. Т. П.

44648. Определение чистоты глюкозидов наперстянки. Мерфи (Determination of the purity of digitalis glycosides. Murphy James E.), J. Amer. Pharmac Assoc. Scient. E., 1954, **43**, № 11, 659—661 (англ.)

Подробно описана методика (модификация способа Jensen'a, Acta. Pharmacol Toxicol., 1952, **8**, 101) определения общего кол-ва примесей (стероидов ряда гитоксина — дигоксина, дигитоксина и ланатозида С) в глюкозидах наперстянки и ее препаратах, основанная на измерении с помощью флуорометра флуоресценции, возникающей при р-ции с смесью пропиленгликоля и HCl. Ю. В.

44649. О присутствии серусодержащего глюкозида в семенах ***Entada Scandens*** **Benth. Рангасвами, Рао** (A note on the occurrence of a sulphur-containing glycoside in the seeds of entada scandens benth. Rangaswami S., Rao V. Subba), Indian J. Pharmacy, 1954, **16**, № 7, 152—154 (англ.)

Гидролиз глюкозидов семян *E. Scandens* Benth. (сем. *Leguminosae*) разб. минер. к-той приводит к летучему неустойчивому аглюкону, который из-за легкой окисляемости (или полимеризации вследствие ненасыщенности) не удалось выделить в чистом виде. Присутствие S в аглюконе доказано положительной пробой Лассеня, красным окрашиванием при р-ции с щел. нитропруссидом натрия, зеленой окраской с изатином в конц. H_2SO_4 и белым осадком с спирт. р-ром $HgCl_2$. М. К.

44650. Развитие производства антибиотиков в Англии. Мак-Кин (Antibiotic production development. McKeen John E.), Drag and Cosm. Ind., 1955, **77**, № 2, 184—185, 270—276 (англ.)

44651. Изучение устойчивости черной горчицы. I. Определение устойчивости синигрина в черной горчице. Вейс-Фог (Unders gelser over holdbarheden af sort sennep. I. Bestemmelse og holdbarhed af sinigrin i semen sinapis nigrae. Weis-Fogh O.), Dansk tidsskr. farmaci, 1954, **28**, № 4, 69—83 (дат.; рез. англ.)

Изучена устойчивость синигрина (I) в порошке черной горчицы (Sinapis nigra). I определялся аргентометрически и иодометрически, причем в последнем методе введено элюирование бензином для удаления летучих горчичных масел. Установлено, что разб. NH_3 быстро прекращает энзимный процесс превращения I в мирозин, являясь эффективным средством инактивации энзима. Результаты изучения устойчивости I показали, что черную горчицу следует хранить в необработанном виде. Порошок может сохраняться ограниченное время необезжиренным при относительной влажности 60% и ниже. Обнаружен повышенный гидролиз I при хранении в результате случайного заражения порошка плесенью. Установлено, что один их трех видов выделенной плесени (Aspergillus) обусловливает гидролиз I, но без образования мирозина. Ю. В.

44652. Исследование снижающих давление свойств некоторых галеновых препаратов — *Viscum album*, **rodz.** *Loranthaceae*. **Самоховец, Кокот, Клейнрок, Гаховский** (Badania nad właściwościami hipotensyjnymi niektórych przetworów galenowych Jemioły białej—*Viscum album*, rodz. *Loranthaceae*. Samochaviec L., Kokot F., Kleinrok Z., Gachowski Z.), Farmacja polska, 1955, **11**, № 6, 128—132 (польск.)

Дан обзор литературы, относящейся к лечебному применению *Tiseum album* (I). Исследовано гипотенсивное действие различных галеновых препаратов I. Как оптимальный рекомендуют следующий рецепт экстракта из свежего I: *Herba visci recens* 100,0; CH_3COOH 10,0; спирта 70° 200,0. После семи дней мацерации нейтрализуют $NaHCO_3$ и фильтруют. В случае сухого I кол-во спирта составляет 500 ч. Я. Ш.

44653. Применение ионообменных смол в приготовлении гиалуроновой кислоты. Сингх (The use of ion exchange resins in the preparation of hyaluronic acid. Singh Chanan), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B — C), **14**, № 9, C171—C172 (англ.)

Освобожденные от тканей плаценты и нарезанные на кусочки 1 *см* пупочные канатики (ПК) промывают лед. водой и обрабатывают ацетоном; 50 *г* высушенного ацетоном продукта (550 сырого веса) вымачивают при 4—6° в дистилл. воде (I) в течение ночи и растирают в смесителе в тонкую кашку, разбавляют дистилл. водой, с помощью HCl устанавливают pH 2,0 и обрабатывают 10 *г* пепсина при 37° 24 часа и 15 *г* трипсина в тех же условиях, но при pH 7,6; гликоген удаляют гидролизом с 5 *г* такадиастаза при pH 5,1 в течение 6 час., фильтруют, фильтрат подкисляют лед. CH_3COOH до pH 3,5, осаждают 2,5 об. 95%-ного спирта, центрифугируют и растворяют в 350—400 *мл* I. Полисахарид переосаждают из лед. CH_3COOH, промывают спиртом, диспергируют в I, разбавляют и пропускают через колонку с амберлит IR-120 или IRC-50. Начальные элюаты применяют для первой промывки, последующие фракции собирают. Элюаты пропускают через JR-45, промывают последними промывными водами от JR-120 и I. Аликвотную часть р-ра осаждают спиртом и CH_3COOK и, если обнаруживают положительную биуретовую р-цию, повторяют обработку смолой. К деионизированному р-ру (900 *мл*) прибавляют CH_3COOK с расчетом на образование 10% р-ра, фильтруют, осаждают 2,5 об. спирта, диспергируют в 300—400 *мл* I, диализируют 48 час. при 4—6° с I, фильтруют и осаждают 2 об. спирта и 10% р-ром CH_3COOK. Полисахарид вновь диспергируют в I, 4 часа размешивают с 95% спиртом, центрифугируют, дважды промывают абс. спиртом и сушат в вакууме последовательно над жидким парафином и P_2O_5. Получают белый, волокнистый и гигроскопичный препарат с относительной вязкостью 0,1%-ного р-ра в I 9,0. Выход 2,1 *г* или 4,2 *г* из 100 *г* сухих ПК. Препарат содержит 3,3—3,32% N, 36—38% глюкозамина и 10% золы и показывает отрицательную р-цию на S и P. Идентичность установлена дигестированием с гиалуронидазой *Staphylococcus aureus*. Соляные и водн. экстракты ПК без предварительной обработки протеолитич. энзимами и с описанной обработкой смолами также дают свободный от белков продукт. Ю. В.

44654. Влияние различных фенолов на образование перекиси водорода окисью цинка. Матайас, Гат (The effect of various phenols on the formation of hydrogen peroxide by zinc oxide. Mathias Marion, Guth Earl P.), Drug Standards, 1954, **22**, № 9—10, 185—189 (англ.)

Показано, что кол-во OH-групп в молекуле фенола, введенного в каламиновые лосьоны, влияет на степень образования H_2O_2 окисью цинка. Фенол и моноацетат резорцина вызывают образование одинакового кол-ва H_2O_2; 0,1% пирогаллола действуют так же как 1% резорцина. Увеличение конц-ии фенолов выше оптимальной приводит к уменьшению образования H_2O_2. М. К.

44655. Определение окиси цинка в каламиновом лосьоне. Пернаровский, Чаттен (The determination of zinc oxide in calamine lotion. Pernarowski M., Chatten L. G.), Drug Standards, 1954, **22**, № 9—10, 181—184 (англ.)

10 *мл* препарата пипеткой переносят в мерную колбу на 10 *мл*, фильтруют на воронке Бюхнера, колбу ополаскивают дистилл. водой, присоединяя ее к образцу на воронке. Осадок промывают холодной дистилл. водой до нейтр. р-ции на лакмус, переносят вместе с фильтром

в стакан, умеренно нагревают 5 мин. с 50 *мл* 1 н. H_2SO_4 и перемешивают, пока будет продолжаться растворение. Осадок отфильтровывают и промывают горячей дистилл. водой до нейтр. р-ции на лакмус. Охлажд. фильтрат доводят до 250 *мл* и 50 *мл* р-ра с 1,5 *г* NH_4Cl титруют 1 н. NaOH с метилоранжем. 1 *мл* 1 н. H_2SO_4 эквивалентен 40,69 *мг* ZnO. Вследствие непостоянного содержания ZnO в различных образцах лосьонов кол-во H_2SO_4 может доходить до 75 *мл*. М. К.

44656. **Образование перекиси водорода в каламиновых лосьонах. Рис, Гат** (Formation of hydrogen peroxide in calamine lotions. Reese Davis R., Guth Earl P.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 8, 491—495 (англ.)

Степень образования H_2O_2 в каламиновых лосьонах (КЛ) зависит от входящих в его состав компонентов (влияет сорт ZnO, Fe_2O_3 подавляет образование H_2O_2 в отсутствие добавок) и не находится в линейной зависимости от времени. Старение КЛ увеличивает его способность к образованию H_2O_2 при облучении особенно солнечным светом, а также (при большей экспозиции) искусств. источниками освещения. Сам по себе КЛ не обладает эффективной бактериостатич. активностью, последняя увеличивается при добавлении 1% фенола и (или) облучении УФ-светом. Фенол и образующаяся H_2O_2 взаимно усиливают действие друг друга. М. К.

44657. **Изучение приготовления лекарственных средств, не дающих повышения температуры. II. Обработка соединениями хинона. Судзуки** (無發熱性醫藥品の製造に關する研究. 第2報. キノン系化合物處理について その1. 鈴木周一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 6, 619—621 (япон.; рез. англ.)

Описаны результаты обработки различными хим. соединениями лекарственных препаратов для удаления из них пирогенных примесей, дающих положительную пробу с реагентом ТБР. Установлено, что весьма эффективными в этом отношении являются *n*-хинон, толухинон, *n*-ксилохинон, α-нафтохинон, антрахинон и хлоранил. Обработкой хинонами негодных для употребления инъекционных р-ров глюкозы или культуральных фильтратов грибков успешно удаляли пироген, что было подтверждено результатами испытания на присутствие пирогена и данными испытаний на животных. Ч. I см. РЖХим, 1955, 30180. Л. М.

44658. **Об изготовлении супозиторий для жарких стран. Бибар** (Sur la réalisation de suppositoires dragéifiés utilisables dans les pays chauds. Bibard Jean), Ann. pharmac. franç., 1955, **13**, № 7—8, 502—505 (франц.)

Обычные супозитории (С) с плавким (при т-ре, несколько превышающей т-ру тела) носителем не могут применяться в жарких странах. Предложено покрывать С из масла какао и т. п. слоем сахара толщиной ~1,5 *мм* (весом ~ 1,2 *г*); такой С слегка смачивается перед употреблением, сахар быстро растворяется в анальной полости; для предотвращения раздражающего действия к сахару можно добавлять анестетики. Для предохранения сахарной оболочки от возможного разрушения при расширении плавкого содержимого при хранении предложено оставлять при изготовлении внутри С небольшое полое пространство. Для предохранения сахарной «раковины» от действия влаги необходимо обертывать С станиолем и хранить в водоупорной таре. Ю. В.

44659. **Бромометрическое определение важных лекарственных веществ. Кауфман, Аренде** (Zur Bromometrie arzneilich wichtiger Verbindungen. Kaufmann H. P., Arends W.), Arch. Pharmazie, 1954, 287/59, № 9—10, 590—601 (нем.)

Исследование возможности применения бромометрич. метода анализа (р-р Br в CH_3OH, насыщ. NaBr) для колич. определения составных частей эфирных масел, сульфонамидов (I), производных пурина (II), антипирина (III) и эфиров *n*-аминобензойной к-ты (IV) показало полную пригодность этого метода. Приведены кривые изменения времени бромирования исследованных в-в, колеблющегося от 5 мин. до 24 час. Средние ошибки определения для I 0,01—0,48%, для II 0,01—0,09%, для III 0,03%, для IV 0,2—0,4%. Применительно к I способ показывает хорошие результаты в тех случаях, когда применение водн. р-ров Br дает колеблющиеся и ненадежные результаты. Авторы приводят подробное описание анализов каждого из перечисленных в-в и считают, что разносторонняя применимость метода позволяет принять его в качестве официального стандартного способа. Ю. В.

44660. **Опыт ионофоретического и хроматографического разделения на бумаге ряда симпатикомиметиков. Вагнер** (Papierionophoretische und papierchromatographische Trennversuche in der Reihe der Sympathicomimetica. Wagner G.), Scientia pharmac., 1955, **23**, № 3, 148—156 (нем.)

Сообщены результаты опытов ионофореза на бумаге с цитратными, фосфатными, гликокол/NaOH и боратными буферами ряда симпатикомиметиков: первитина, эфедрина, веритола, симпатола, адриянола, суприфена, алудрина, адреналина и норадреналина. Ю. В.

44661. **Титрометрическое определение ксилокаина с помощью соли Рейнеке. Анкен, Лапьер** (Dosage titrimétrique de la xylocaïne (N. D.) au moyen du sel de Reineeke. Hanquin J. M., Lapierre C.), J. pharmac. Belgique, 1955, **10**, № 7—8, 246—250 (франц.; рез. флам.)

Известен способ определения ряда оснований осаждением их солью Рейнеке (I), растворением в ацетоне (II) и измерением абсорбции спектрофотометром. Авторами предложен титрометрич. способ определения ксилокаина (III) и других анестетиков при помощи I, позволяющий работать с навеской 15—30 *мг*, которую растворяют в 5—10 *мл* 1%-ной H_2SO_4, прибавляют 10 *мл* свежеприготовленного и профильтрованного 1%-ного р-ра I, оставляют на 2 часа на холоду и фильтруют в сухой сосуд; фильтрат (Ф) сохраняют. Метод А: осадок промывают 20 *мл* лед. воды, растворяют в II, фильтр промывают 40 *мл* воды, к водно-I Ф прибавляют 1 *мл* жидкости Фелинга и кипятят 10 мин.; по охлаждении прибавляют 20 *мл* 25% HNO_3, 5 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$ и титруют 0,1 н. или 0,05 н. NH_4SCN в присутствии Fe-квасцов. Метод Б: к 10 *мл* Ф прибавляют 20 *мл* воды, 2 *мл* жидкости Фелинга и далее как в методе А, но с добавлением 10 *мл* 0,1 н. или 0,05 н. $AgNO_3$. Аналогично устанавливают титр I. Методы А и Б взаимно контролируют друг друга. Описанным способом определено методом А: III с навесками 18—40 *мг* 97,07—102,16%; HCl-лидокаина с навесками 18—30 *мг* 96,61—98,57%; II с навесками 18—21 *мг* 84,15—90%; тутокаина с навесками 18—30 *мг* 85,7—88%; методом Б: III 98,61—102,5%; HCl-лидокаина 99,27—99,91%; новакаина 97,04—103%; тутокаина 96,2—101,3%. Пониженные числа по методу А объясняются потерями при промывке осадка комплекса водой, поэтому метод Б рекомендуется как основной. Ю. В.

44662. **Испытания на примесь канифоли в лекарственных средствах. Фишер, Холл** (Tests for rosin in official pharmaceuticals. Fischer Louis, Hall Nathan A.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 3, 150—152 (англ.)

Авторы, проверив официальные способы обнаружения примесей канифоли (I) в различных смолах, бальзамах и маслах, пришли к выводу, что проба с ацетатом Cu и проба Либермана-Сторча-Моровского (II) с $(CH_3CO)_2O$ и конц. H_2SO_4 не являются универсальными для всех испытуемых продуктов и обнаружи-

вают примеси I в кол-ве не менее 1%. Более чувствительна модифицированная проба II — обработка $(CH_3CO)_2O$ р-ра испытуемого в-ва в петр. эф. Указанные пробы менее чувствительны, если фальсифицированные I продукты предварительно нагревались. Попытки авторов заменить $(CH_3CO)_2O$ для обнаружения I другими ацетилирующими и бензоилирующими средствами, а H_2SO_4 — другими дегидратирующими в-вами не дали повышения чувствительности р-ции. Ю. В.

44663. Оценка мелиссы, культивированной в Польше. Рашейова (Wartość melisy uprawianej w Polsce. Raszejowa W.), Biul. nauk, 1955, **1**, № 3, 116—119 (польск.; рез. русс., нем.)

Определено методом, указанным в Польской Фармакопее III, содержание эфирного масла (I) в сырье *Fol. Melissae*, полученном из различных областей Польши. Содержание I составляет 0,15—0,27%. Физ.-хим. свойства отдельных образцов I следующие: d_{20}^{20} 0,900—0,935; $[\alpha]^{17}$ D — 1°,65′ до — 16°45′; n_D^{20} 1,4930 — 1,5058. Процентное содержание альдегидов в I (гидроксиламинным методом) в пересчете на цитраль составляет 31,60—69,34%. Я. Ш.

44664. Об определении производных антрацена в некоторых слабительных лекарственных веществах. Пари, Давид-Кюни (A propos du dosage des dérivés anthracéniques dans quelques drogues purgatives (Bourdaine, Cascara, Rhubarbe, Séné). Paris R., David-Cuny M. F., M-me), Ann. pharmac. franç., 1955, **13**, № 7—8, 488—494 (франц.)

Подробно описана методика и приведены результаты колич. определения свободных антрахинонов и антранолов, общего содержания антраценов и связанных антранолов в крушине, каскаре, ревене и листьях кассии. Ю. В.

44665. Определение качества Tinctura Chelidonii, приготовленной по III изданию Польской Фармакопеи. Дембицкая, Качмарек (Ocena wartości Tinctura Chelidonii. F. P. III. Dębicka K., Kaczmarek F.), Farmacja polska, 1955, **11**, № 6, 125—128 (польск.)

Применение Tinctura Chelidonii затрудняется переменностью хим. состава препарата. Анализы различных образцов дали следующие данные: уд. вес 0,899—0,909%, сухой остаток 1,84—3,31%, зольность 0,2—0,57%, что не соответствует требованиям Польской Фармакопеи III. Для определения содержания алкалоидов применяли методику Квасневского с небольшими изменениями. 1 *г* измельченного корня + 5 *мл* CH_3OH + 10 капель конц. H_2SO_4 упаривают почти досуха, замешивают с 2 *мл* 40%-ного р-ра KOH и 7 *г* Al_2O_3 (для хроматографирования), переносят порошок в трубку (d = 1,5 *см*, l = 25 *см*) и промывают 90 *мл* $CHCl_3$ (2 капли/сек.). Фильтрат упаривают, добавляют 2 *мл* 0,1 н. р-ра H_2SO_4, 5 *мл* H_2O и несколько капель нейтр. реактива Майера. Осадок отфильтровывают и промывают водой. В фильтрате оттитровывают, избыток к-ты 0,1 н. р-ром KOH (индикатор—метиловый красный). 1 *мл* 0,1 н. р-ра H_2SO_4 = = 0,0353 *г* алкалоида в пересчете на хелидонин. Методика дает результаты, хорошо согласующиеся с определениями по методу Германской Фармакопеи. Я. Ш.

44666. Турбидиметрическое определение малых количеств хлоридов. Беламорич, Фукс (Turbidimetrijsko odredivanje malih količina klorida. Belamarić Tomislav, Fuks Zeljko), Acta pharmac. jugoslav., 1955, **5**, № 2, 99—104 (хорв.; рез. англ.)

Описан способ турбидиметрич. определения примесей хлоридов в фармацевтич. препаратах. Определения производились в фотоэлектрич. колориметре Klett-Summerson при конц-иях $AgNO_3$, установленных Фармакопеей США (XIV изд.). Отмечено значительное изменение мутности суспензий AgCl при стоянии: в первые минуты после прибавления реактива мутность быстро возрастает, область максимума сохраняется короткое время, затем начинается медленное падение, в соответствии с осаждением AgCl. Продолжительность максимума помутнения зависит от конц-ии и т-ры. Величины помутнения при различных конц-иях, отсчитанные через одинаковые промежутки времени, лежат, как правило, на кривой, а значения максимума помутнения — на прямой. Способ дает хорошо воспроизводимые результаты с точностью ±2% при конц-иях Cl′ 10^{-3}—10^{-5} н. и пригоден для определения примесей хлоридов в дважды перегнанной воде и препаратах декстрозы и глюконата Ca для инъекций. Ю. В.

44667. Руководство по безопасности для потребителей дезинфекционных средств. Барай (A guide to safety for disinfectant users. Barail Louis C.), Clean and Mainten, 1955, **3**, № 1, 55—57 (англ.)

Обзор современных дезинфекционных средств, моющих в-в и дезодораторов с указанием их применения, степени токсичности, летальных доз и раздражающего действия на кожу и слизистые оболочки носа, горла, глаз и пищеварительного тракта. Ю. В.

44668. Четвертичные соединения — новая группа дезинфицирующих веществ. Зимний (Die Quarternarien, eine neue Gruppe, von Desinfektionsmitteln. Zymny E.), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 17, 344—345 (нем.)

Обзор. Библ. 7 назв. Ю. В.

44669 Д. Влияние света на лекарственные вещества. Соловьев Н. В. Автореф. дисс. канд. фармацевт. н., Моск. фармацевт. ин-т, Иркутск, 1955

44670 Д. Некоторые папоротники Грузии, как промышленное сырье для получения лекарственного препарата. Гелбахиани П. Г. Автореф. дисс. докт. фармацевт. н., Тбилис. мед. ин-т, Тбилиси, Грузмедгиз, 1955

44671 П. Средство против кокцидоза. Джонсон, Массел (Coccidiosis control. Johnson Julius E., Jr, Mussell Dorsey R.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 493665, 16.06.53

Для подавления кокковой инфекции у птиц в корм вводят в качестве активного ингредиента дифенолы ф-лы: $(2\text{-X},3\text{-Y},4\text{-Z},5\text{-Cl-}C_6H)_2C(R)_2$, где оба R одинаковы и представляют CH_3 или H. Из X и Z один является гидроксилом, а другой водородом. Y—метил, хлор или водород, если Z является гидроксилом. Y — метил или хлор, если R является водородом, а X гидроксилом. Y — метил, хлор или водород, если R является метилом, а X гидроксилом. Дифенол содержится в указанном составе в кол-ве 0,1—1,0 вес.% и представляет собой, в частности, 2,2-ди-(4-окси-5-хлорфенил)-пропан или ди-(2-окси-3,5-дихлорфенил)-метан. Г. Н.

44672 П. Способ получения производного аспирина. Бикман (Aspirin derivative and method of making. Beekman Stewart M.) [Reheis Co., Inc.]. Пат. США 2698332, 28.12.54

Для получения производного аспирина, обладающего антикислотными свойствами, вводят не менее двух OH-групп на каждую ацетилсалицильную группу в конечном продукте, и для предотвращения разложения получаемого производного, тщательно размешивают водн. суспензию геля $Al(OH)_3$, способного к р-ции с к-той, и ацетилсалициловой к-ты в отношении, не

превышающем 1 моля к-ты на 1 атом Al в геле; размешивают до тех пор, пока не установится постоянство pH смеси и отделяют образовавшееся нерастворимое производное от жидкости. Ю. В.

44673 П. Способ получения ртутных соединений ряда *n*-аминосалициловой кислоты. Эрхарт, Рушиг, Ледичке (Verfahren zur Herstellung von Quecksilberverbindungen der p-Aminosalicylsaüre-Reihe. Ehrhart Gustav, Ruschig Heinrich, Leditschke Heinrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 914974, 12.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 161 (нем.)]

Для получения указанных Hg-соединений, являющихся диуретическими средствами, 4-ациламино-2-оксибензойный эфир действием аллиламина переводят в соответствующий аллиламид, последний этерифицируют алифатич. галоидкарбоновой к-той и продукты р-ции обрабатывают Hg-солями. 4-Ацетиламино-1-(N-)3′-оксимеркур-2-метоксипропил-(1′) (-карбамино)-феноксиуксусная к-та-2 (I). Нагревают метиловый эфир 4-ацетиламино-2-оксибензойной к-ты с аллиламином в трубке при 105° с образованием 4-ацетиламино-2-оксибензилаллиламида (т. пл. 218°), превращают его действием хлоруксусной к-ты и NaOH при охлаждении в 4-ацетиламино-1-(N-карбаллиламидо)-феноксиуксусную к-ту-2 (т. пл. 231)° и кипятят последний с Hg^{2+}-ацетатом и CH_3OH. I: т. разл. 195°; Na-соль, гигроскопич. кристаллич. порошок. Аналогично получается 4-ацетиламино-1-[N-(3′-оксимеркур-2′-оксипропил)-карбамидо]-2-феноксиуксусная к-та, т. пл. 203°; 4-ацетиламино-1-[N-(3′-оксимеркур-2′-оксиэтоксипропил)-карбамидо]-2-феноксиуксусная к-та, т. пл. 196—197° (разл.); 4-ацетиламино-1-[N-3′-оксимеркур-2′-β-оксипропилоксипропил)-карбамидо]-2-фенокси уксусная к-та, т. пл. 194° (разл.); 4-ацетиламино-1-[N-(3′-оксимеркур-2′- оксиэтилоксиэтоксипропил)-карбамидо]-феноксиуксусная к-та-2; 4-бутириламино-1-[N-(3′-оксимеркур- 2′ - оксиэтоксипропил) - карбамидо]-феноксиуксусная к-та-2, т. пл. 168—169°. В. Д.

44674 П. Ртутные диуретики и способ их получения. Шарп (Mercurial diuretics and to the preparation thereof. Sharp T. M.) [Wellcome Foundation Ltd]. Англ. пат. 703013, 27.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 7, ii 98 (англ.)]

Взаимодействием *о*-карбоксиметоксибенз-(3-оксиртуть-2-метоксипропил)-амида с 1 н. р-ром NaOH и 2,3-дитиопропанолом получают ди-Na-соль 2,3-*бис*-(3′-*о*-карбометоксибензамидо 2′ - метоксипропилртутьмеркапто)-пропан-1-ол, $C_{29}H_{34}O_{11}N_2S_2Hg_2Na_2$— ртутный диуретик с малой токсичностью. О. М.

44675 П. Способ получения ароматических тиоэфиров (Verfahren zur Herstellung eines neuen aromatischen Thioäthers) [Cilag A.-G.]. Швейц. пат. 297993, 16.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1795 (нем.)]

Тиоэфиры общей ф-лы *о*, *n*-$(OH)_2C_6H_3SR$ (I) (R — алкил, оксиалкил, полиоксиалкил, алкоксиалкил, основной замещ. алкил, карбоксиалкил, карбалкоксиалкил, карбамидоалкил, арилалкил, алифатич. или ароматич., а также основной замещ. ацил, пиримидил, тиазолил) получают конденсацией 2,4-диокситиофенола, аналогичного с I строения, с соединением ф-лы RY (Y — отщепляющиеся при р-ции остатки) в присутствии основного конденсирующего средства (алкоголяты, карбонаты, бикарбонаты, окиси, гидроокиси щел. металла, третич. основания, пиридин, триалкиламин). Напр., из 2,4-диокситиофенола и *н*-бутилбромида в присутствии C_2H_5ONa после 3 час. нагревания получают 2,4-диоксифенил-*н*-бутилтиоэфир, т. кип. 120°/0,01 *мм*, не растворимый в воде, разб. HCl и петр. эфире, растворимый в NaOH, смешивающийся со спиртом, диоксаном, уксусным эфиром, эфиром, $CHCl_3$ и бензолом; задерживает рост кислотоустойчивых бактерий, обладает фунгицидным и противоглистным действием. С. С.

44676 П. Соли поливалентных металлов фенилендикарбоновых кислот (Polyvalent metal salts of phenylene dicarboxylic acids) [Dunlop Rubber Australia Ltd]. Австрал. пат. 154713, 28.01.54

Из фенилендикарбоновых к-т и их замещ. в ядре производных готовят соли (С), причем один из карбоксилов каждой карбоновой к-ты нейтрализуют основным радикалом паразитоцидного четвертичного аммония, имеющего фенольный коэфф. (определенный по Ридель-Вальтеру) > 100, а другой карбоксил нейтрализуют поливалентным металлом. Патентуются также составы, содержащие С, и материалы, пропитанные С. Ю. В.

44677 П. Рацемизация D-метионина. Тацуока, Хондзё (Racemization of D-methionine. Tatsuoka Sueo, Honjo Mikio) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 1071, 1072, 13.03.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 12795 (англ.)]

По пат. 1071 р-р 100 *г* D-метионина (I) в 370 *мл* 2 н. NaOH и 700 *мл* воды обрабатывают 220 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 40° в течение 15 час., прибавляют 120 *мл* 6 н. H_2SO_4, смесь концентрируют в вакууме, остаток экстрагируют 1 *л* $CH_3COOC_2H_5$, продукт перекристаллизовывают из воды и получают 110 *г* N-ацетил-DL-метионина (II), т. пл. 111—113°; 96 *г* II в 1500 *мл* 10%-ной HCl кипятят 1 час, концентрируют в вакууме, остаток обрабатывают 1400 *мл* воды, нейтрализуют C_5H_5N, осадок перекристаллизовывают из разб. спирта и получают 62 *г* DL-метионина (III), т. пл. 278—280° (разл.). По пат. 1072 III получают дебензоилированием N-бензоилпроизводного II. Ю. В.

44678 П. Ацилирование аминосульфокислот. Лонг, Хейн (Acylation of aminosulfonic acids. Long Robert Sidney, Hein Delton W.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2671790, 9.03.55

С целью получения полиалкоксибензамидосульфокислот ароматич. аминосульфокислоту (производную стильбена, дибензтиофендиоксида, бензола или нафталина) ацилируют (в основном в неводн. среде, включающей третичный амин) полиалкокси-бензоилгалоидангидридом (алкильные группы низкомолекулярные, по крайней мере одна находится в орто-положении к ацилу); ацилирование ведут в присутствии вспомогательного галоидангидрида (I), производного другой к-ты, (не полиалкоксибензойной), константа диссоциации которой $1 \cdot 10^{-5}$—$9 \cdot 10^{-5}$. I не имеет заместителей, способных взаимодействовать с другими реагентами. Я. Ш.

44679 П. Одностадийный процесс получения бензолсульфонациламидов (Process for the manufacture in one stage of benzene-sulphon-acylamides.) [Oesterreichische Stickstoffwerke A.-G.]. Англ. пат. 710773, 16.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 1, 195 (англ.)]

Реакцией бензолсульфонамидов (I) с сложными эфирами, производными алкил- или аралкилкарбоновых к-т и алканолов или фенолов, получают бензолсульфонациламиды общей ф-лы $R'SO_2NHR''$ (R'— бензольное ядро, которое может иметь ацилируемый заместитель, напр. NH_2; R'' — радикал жирной (напр., CH_3COOH), ароматич. или жирноароматич. к-ты). Р-цию ведут в присутствии щел. агента, напр. Na или K, который вводят в реакционную массу в кол-ве от 1 *экв* по отношению к I, в случае фениловых эфиров, и до 1—3 *экв* в случае алкилэфиров. Напр., 6,48 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NH_2$, 8 *г* $CH_3COOC_2H_5$, 1,84 *г* Na и 40 *мл* CH_3OH нагревают в течение 7 час. при 90° и получают N-ацетилтолуилен-*n*-сульфонамид с выходом 45%.

Описано также получение N′-ацетурилсульфаниламида, разл. 94—195°; N′-ацетилсульфаниламида; N′-фэнилацетилсульфаниламида, т. пл. 181—182°; N′-бензоилсульфаниламида, т. пл. 181—182°; N′-бензоил-3,4-диметилсульфаниламида, т. кип. 217°. Я. Ш.

44680 П. Оксисульфонамиды и способ их получения. Халткуист, Сабба-Роу, Брайант (Hydroxysulfonamides and preparation of the same. Hultquist Martin E., SubbaRow Yellapragada, Bryant Aloysius J.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 505294, 24.08.54

Для получения замещ. в аминогруппе гетероциклами *n*-оксибензолсульфонамидов общей ф-лы *n*-$HOC_6H_4SO_2NHR$ (I), где R — гетероциклич. радикал, подвергают гидролизу минер. к-той соединения ф-лы I, в которой Н гидроксила заменен ацилом, до замены ацила атомом Н. Ю. В.

44681 П. Способ получения *n*-аминобензолсульфонилмочевины. Хак, Шмид (Verfahren zur Herstellung von p-Aminobenzolsulfonylharnstoff. Haack Erich, Schmid Walter) [VEB Chemische Fabrik von Heyden]. Пат. ГДР 5341, 6.11.53

n-Аминобензолсульфанилмочевину получают гидролизом бензолсульфанилцианамида (или его соли), содержащего *n*-аминогруппу или превращаемый в нее заместитель, при т-рах ниже или выше 60°, созданием таких условий кислой среды, при которых образующаяся кислая соль сульфанилмочевины почти нерастворима, последующим гидролизом ацилированной аминогруппы или образованием последней путем превращения заместителя (напр., NO_2-группы), находящегося в пара-положении. В качестве среды для гидролиза применяют смеси безводн. или высокопроцентных минер. к-т, кислых солей и органич. р-рителей. 100 *г* сульфанилцианамида вносят при 15—20° в 300 *г* 75%-ной H_2SO_4, размешивают до полного растворения, через 3 часа выливают при охлаждении в 700 *мл* воды, нейтрализуют конц. р-ром NH_3, отсасывают, промывают водой, сушат на воздухе и получают 105 *г* (выход 89%) сульфофенилмочевины (I) с 2 молями кристаллизационной воды, удаляющейся при 50—70°; т. пл. 138—139° (разл.), эквивалентный вес 236 (установлен титрованием нитритом). Аналогично с выходом 68—100% получена I с применением равных вес. частей конц. H_2SO_4 и лед. CH_3COOH, 80%-ной H_3PO_4, CH_3OH, насыщ. HCl-газом, при 0—55°. 100 *г* ацетилсульфанилцианамида-K при размешивании и 20—25° растворяют в смеси 5 объемн. ч. CH_3OH и 1 объемн. ч. конц. р-ра HCl, дополнительно насыщ. HCl-газом, через 1/2 часа повышают т-ру до 80°, кипятят 1 час с обратным холодильником, охлаждают, осадок отделяют, обрабатывают р-ром соды, фильтруют, фильтрат подкисляют и получают 60 *г* I с т. пл. 148—149° и эквивалентным весом 233, выход 76%; дополнительное кол-во I получают из маточника. 100 *г* *n*-нитробензолсульфонилцианамида размешивают при 70° до полного растворения в смеси 300 *мл* лед. CH_3COOH и 100 *мл* конц. HCl, дополнительно насыщ. HCl-газом, затем в течение 3 час. прибавляют при размешивании Zn-пыль, разбавляют водой и выделяют I, выход 70%. Применяют как малотоксичное лечебное средство при инфекционных заболеваниях, как исходный продукт для получения искусств. смол и вспомогательного в-ва в текстильной промышленности. Ю. В.

44682 П. Способ получения сульфанилилтиомочевины. Хак, Шмид (Verfahren zur Herstellung von Sulfanilylthioharnstoff. Haack Erich, Schmid Walter) [VEB Chemische Fabrik von Heyden]. Пат. ГДР 4998, 5.11.53

Сульфанилцианамиды общей ф-лы *n*-$XC_6H_4SO_2NHCN$ (X — NH_2 или группа, легко переводимая в NH_2) обрабатывают H_2S в присутствии щел. катализатора с последующим переводом X в NH_2. Сульфанилцианамиды получают легко из соответствующих сульфанилхлоридов и цианамидной соли. В качестве сульфанилцианамидов можно применять *n*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2NHCN$ (предпочтительно, в виде Ca- или K-соли) с последующим омылением полученного $CH_3CONHC_6H_4SO_2NHCSNH_2$ 3 н. р-ром NaOH при 60—70° или *n*-$NO_2C_6H_4SO_2NHCN$ с последующим восстановлением полученного *n*-$NO_2C_6H_4SO_2NHCSNH_2$. Преимущества *n*-$H_2NC_6H_4SO_2NHCN$ перед его производными заключаются в том, что он дает непосредственно готовый продукт, и в том, что труднорастворимый в кислых и стойкий в щел. средах, он легко получается омылением сырого ацетилсульфанилцианамида. В качестве щел. катализаторов применимы NH_4OH, CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, $(CH_3)_2NH$, $(C_2H_5)_2NH$, $(CH_3)_3N$, C_5H_5N, $C_2H_5N(CH_3)_2$ и другие амины. Р-цию ведут в закрытом сосуде при т-ре между 50 и 110° и в присутствии р-рителя (спирта), т. к. в такой среде сульфанилилтиомочевина менее подвержена разложению при повышенной т-ре, чем в воде. 100 *г* *n*-$NH_2C_6H_4SO_2NHCN$ и 250 *мл* NH_4OH, насыщ. при 0° H_2S, нагревают несколько часов в автоклаве при 95°. После охлаждения отсасывают кристаллы NH_4-соли *n*-$NH_2C_6H_4SO_2NHCSNH_2$, растворяют их в воде при 60° и подкисляют CH_3COOH; выход 85—90% чистого *n*-$NH_2C_6H_4SO_2NHCSNH_2$, т. пл. 174° (разл.). Из маточного р-ра NH_4-соли можно выделить дополнительно несколько процентов продукта, что доводит выход его почти до теоретич. Нагревание 100 *г* *n*-$NH_2C_6H_4SO_2NHCN$ с 80 *мл* спирта и с 160 *мл* конц. р-ра NH_4OH, насыщ. при 0° H_2S, в автоклаве 10 час. при 100° дает с почти теоретич. выходом NH_4-соль, которая после растворения в воде при 50—60° и подкисления HCl до слабокислой р-ции (по конго красному) дает *n*-$NH_2C_6H_4SO_2NHCSNH_2$ в виде тонких блестящих листочков с т. пл. 175° (разл.). Нагревание 20 *г* *n*-$NH_2C_6H_4SO_2NHCN$ с 44 *г* $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$, 22,5 *г* NaHS и 50 *мл* воды в автоклаве в течение нескольких часов при 100—110°, растворение содержимого автоклава в теплой воде и подкисление конц. HCl до кислой р-ции (по конго красному) и обработка $NaHCO_3$ дает *n*-$NH_2C_6H_4SO_2NHCSNH_2$ с выходом 85% и т. пл 173° (разл.). Приведены также примеры с *n*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2NHCN$ и *n*-$NO_2C_6H_4SO_2NHCN$ в качестве исходных продуктов. Я. К.

44683 П. Способ получения сульфагуанидинов. Хак, Шмид (Verfahren zur Darstellung von Sulfaguanidinen. Haack Erich, Schmid Walter). Пат. ГДР 5342, 7.11.53

Замещенные и незамещ. в гуанидиновой группе сульфагуанидины с активными терапевтич. свойствами общей ф-лы *n*-$H_2NC_6H_4SO_2NHC(=NH)NRR'$ (R и R′ — H, аминогруппа, алкил, арил, аралкил или гетероциклы, каждый из которых может содержать заместитель или один или несколько других атомов, особенно атомы O и N) получают с высоким выходом нагреванием до 70—150° сульфанилцианамида *n*-$H_2NC_6H_4SO_2NHCN$ с аминами HNRR′ как таковыми или в среде р-рителя, напр. спирта, диоксана, гликоля, эфира гликоля, пиридина, хинолина, избытка амина, вводимого в р-цию, а также воды. Соединения получаются в чистом виде и обычно нуждаются лишь в переосаждении из р-ра в разб. HCl. Получены следующие производные гуанидина (I): сульфанилбутил-I, т. пл. 178—180°, сульфанилдиэтил-I, т. пл. 139—140°, сульфанилпентаметилен-I, т. пл. 214—215°, сульфанилфенил-I, т. пл. 198° (выход 90%), сульфанилфенилэтил-I, т. пл. 182—184°, сульфаниламино-I, т. пл. 198—199° (выход 85%). Ю. В.

44684 П. Гетероциклические полиметилен-*бис*-четвертичные аммониевые соли, обладающие лечебным действием. И с т л е н д, Т е й л о р, К о л л ь е р (Heterocyclic polymethylene-bis-quaternary ammonium salts having therapeutic properties. E a s t l a n d C y r i l J., T a y l o r E d w i n P, C o l l i e r H e n r y O. J.) [Allen and Hanburys, Ltd]. Англ. пат. 695298, 5.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 12816 (англ.)]

Соединения общей ф-лы (I) (X — анион, $n = 9-12$) получают: а) кипячением избытка лауданозина с полиметилендигалогенидом (II), содержащим 9—12 атомов С, в течение нескольких дней в инертном р-рителе, или б) кипячением тетрагидропапаверина с II несколько дней в инертном р-рителе и обработкой полученного продукта избытком CH_3X или $(CH_3)_2SO_4$. Полученные I обладают лечебными свойствами. 1 *г* $J(CH_2)_{10}J$ и 3,63 *г* лауданозина кипятят 108 час. в 25 *мл* сухого C_6H_6, охлаждают, отделяют осадок, промывают сухим C_6H_6, сушат, растворяют в CH_3OH, р-р выливают в избыток эфира и отделяют гранулированный осадок, переосаждают аналогичным образом и получают I ($n = 10$, X — J), т. пл. 146—148°, т. размягч. 136—138° (из CH_3OH и сп.). Аналогично получены следующие I (указаны *n* и X): 10, SO_4CH_3, т. пл. 172—174° (потемнение при 164—166°); 9, J, т. пл. 139—141°, т. размягч. 130—132°; 11, SO_4CH_3, т. пл. 187—189° (потемнение при 170°); 12, SO_4CH_3, т. пл. 205—207°, т. размягч. 202°; 10, ClO_4, т. пл. 134—136° (содержит 1,7%, кристаллизационного C_2H_5OH); 10, *n*-толуолсульфонат, т. пл. 88—90°, т. размягч. 75° (содержит 3,7% кристаллизационного ацетона + эфир); 10, NO_3, т. пл 87—89° (содержит 7,6% кристаллизационного C_2H_5OH + эфир). В. У.

44685 П. Способ получения *бис*-четвертичных солей N-замещенных амидов пиридинмонокарбоновых кислот с дигалоидными алкиленами. З е г е р, К о т л е р (Verfahren zur Herstellung von bis-quaternären Salzen N-substituierter Amide von Pyridinmonocarbonsäuren mit Alkylendihalogeniden. S e e g e r E r n s t, K o t t l e r A u g u s t) [Karl Thomae G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 912217, 28.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2489 (нем.)]

Бис-четвертичные соли N-замещ. аминов пиридинмонокарбоновых к-т с дигалоидными алкиленами общей ф-лы $[RR'NOC{-}C_5H_4\overset{+}{N}{-}(CH_2)_n{-}N^{+}C_5H_4{-}CONRR'](X^{-})_2$ (R и R' — алкил, арил, аралкил, пиридил или фурил; R может быть также H; X — Cl, Br или J; $n = 2-12$) получают р-цией дигалоидных алкиленов ф-лы $X-(CH_2)_n-X$ с амидами пиридинмонокарбоновых к-т. Р-цию проводят в органич. р-рителе при нагревании в отсутствие влаги. Из диэтиламида никотиновой к-ты (I=к-та) и 1,2-дибромэтана (II) получают этилен-*бис*-[бромистый-(3-карбоксиди-этиламид)-пиридиний], т. пл. 245—248° (разл.); из дибензиламида I и 1,4-дибромбутана — бутилен-1,4-*бис*-[бромистый-(3-карбоксидибензиламид)-пиридиний], т. пл. 220° (разл.); из циклогексиламида I и II — этилен-*бис*-[бромистый-(3-карбоксициклогексиламид)-пиридиний], т. пл. 272° (разл.); из α-пиридиламида I и II — этилен-*бис*-[бромистый-(3-карбокси-α-пиридиламид)-пиридиний], т. пл. 260—265° (разл.); из анилида пиколиновой к-ты и II — этилен-*бис*-[бромистый-(2-карбоксифениламид)-пиридиний), т. пл. 230—232°. Перечисленные в-ва пригодны в качестве средств, снижающих кровяное давление. В. У.

44686 П. N-(β-пиколил)-N-низшие алкениламиды троповой кислоты. Р е - Б е л л е (Tropic acid N-(β-picolyl)-N-loweralkenylamides and process for the manufacture thereof. R o y - B e l l e t G é r a l d) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2677689, 4.05.54

Патентуются N-(β-пиколил)-N-низшие алкениламиды троповой к-ты и их соли, получаемые присоединением кислот. Ю. В.

44687 П. Способ получения производных хинолина. А л ь б е р с (Verfahren zur Herstellung von Chinolinabkömmlingen. A l b e r s H e n r y) [Knoll A.-G.]. Пат. ФРГ 880444, 22.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2256 (нем.)]

Химиотерапевтические средства, являющиеся производными 6-алкоксихинолинкарбинолов-4 общей ф-лы (I) [x = — $CH(R^2)(OR^3)$], или 6-алкоксихинолиноила-4 ф-лы I [x = — CO —] (R' - низкомол. алкил; R^2 — H, CN, $COOR^4$, $CONH_2$; R^3 — H, или COR^4, а R^4 — низкомол. алкил, арил, аралкил или циклоалкил) получают присоединением HCN к 6-алкоксихинолиноилальдегиду-4 [также в присутствии ферментов (оксинитрилаз)], омылением образовавшихся циангидринов минер. к-тами и декарбоксилированием в соответствующий карбинол. Омылением циангидринов спиртовым HCl получают соответствующие иминоэфиры, которые обработкой р-ром $(NH_4)_2CO_3$ переводят в эфиры гликолевой к-ты. Указанные циангидрины, карбинолы и эфиры гликолевой к-ты дают с галоидными ацилами соответствующие О-ацилпроизводные. При омылении конц. H_2SO_4 циангидрины дают 6-алкоксихинолилгликолевые к-ты, а также их амиды. 6-метоксихинолилальдегид-4 дает с HCN в C_5H_5N с почти колич. выходом 6-метоксихинолилциангидрин-4, т. пл. 180° (разл.), который образует 6-метоксихинолилкарбинол-4 (выход 75%, т. пл. 131°), а со спирт. HCl — этиловый эфир 6-метоксихинолилгликолевой-4 к-ты (выход 80%, т. пл. 134°). Описано получение NH_4-соли этой к-ты, а из ее этилового эфира — О-бензоилпроизводного (т. кип. 150—170°/1 *мм*). Последний действием к-ты и $(CH_3COO)_2Cu$ дает 6,6'-диметоксихинолоин-4,4', т. пл. 66°, хлоргидрат, т. пл. 250—252°). Описано также получение *d*-6-метоксихинолилциангидрина-4 из *d*-6-метоксихинолилальдегида-4 в присутствии ферментного р-ра (Biochem. Lbl., 1932, **255**, 44). Я. К.

44688 П. Способ дегидрирования производных дигидроизохинолина. Д е н г е л ь, К р а с т и н а т (Verfahren zur Dehydrierung von Dinydroisochinolinverbindungen. D e n g e l F e r d i n a n d, K r a s t i n a t W a l t e r) [Knoll A.-G., Chemische Fabriken]. Пат. ГДР 7747, 19.07.54

Растворы производных дигидроизохинолина непрерывно пропускают в отсутствие воздуха через нагретую контактную камеру над катализатором дегидрирования. Напр., пропускают нагретый до 80° 20%-ный р-р дигидропапаверина в тетралине через слой Pd-катализатора, находящегося в камере, нагреваемой до постоянной т-ры 205—210°. Скорость пропускания регулируют так, чтобы дигидропапаверин полностью превращался в папаверин. Из р-ра после дегидрирования выделяется по охлаждении сырой папаверин (91% теории), имеющий после промывки CH_3OH, т. пл. 145—147°. Из маточного р-ра может быть выделено еще 7% папаверина. А. Б.

44689 П. Способ получения производных пурина (Processes for making derivatives of purine) [Well-

come foundation, Ltd]. Англ. пат. 713259, 11.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, i 433 (англ.)]

Производные пурина (I), препятствующие росту микроорганизмов, получают алкилированием 6-меркапто-I в 6-алкилтио-I, который, взаимодействуя с амином общей ф-лы NHR′R″ (R′— H или алкил, а R″— алкил, замещ. алкил, арил или замещ. арил, или R′ и R″ могут означать группы гидразиновую или гетероциклическую, напр. пирролидона, пиперидина или морфолина), дает I с остатком NR′R″, связанным с атомом $C_{(6)}$; по желанию, полученное соединение можно превратить в его соль. При нагревании гипоксантина и P_2S_5 в 1,2,3,4-тетрагидронафталине в течение 8 час. при 200° получают гидрат 6-меркапто-I, который действием NaOH и $(CH_3)_2SO_4$ превращают в 6-метилтио-I, т. пл. 218—220°, а затем, действием 25% водн. $NH(CH_3)_2$ при 130° в течение 15 час. в 6-диметиламино-I, т. пл. 260–263°. Получены след. соединения: 6-этиламино-I, т. пл. 238—239°, 6-*н*-бутил-амино-I, т. пл. 233—234°; 6-анилино-I, т. пл. 278—281° (разл.); 6-*n*-хлоранилино-I, т. пл. 322—323°; 6-гидразино-I, т. пл. 230°; 6,2′-аминоэтиламино-I (хлоргидрат, т. пл. 262—264°); 6-морфолино-I, т. пл. 303—304°; 6-метиламино-I (хлоргидрат) и 6-диэтил-амино-I-хлоргидрат. Ю. В.

44690 П. Способ получения новых производных пиримидина. Жакоб, Ляхов (Verfahren zur Herstellung von neuen Derivaten des Pyrimidins. Jacob Robert Michel, Liakhoff Léonide) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Пат. ФРГ 899656, 14.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9813 (нем.)]

Для получения терапевтич. средств общей ф-лы (I), где А — 2-валентная алифатич. цепь с 2—6 атомами С, 2-амино-4-хлор-5-(4′-хлорфенил)-6-этилпиримидин (II), т. пл. 163°, или его N-ацилированное производное вводят в р-цию с диамином общей ф-лы $H_2N — A — NH_2$ в соотношении 2 : 1; в случае ацильного производного II р-цию проводят с последующим отщеплением ацила. II с 95%-ным этилендиамином и фенолом дает N, N′-ди-[2′-амино-5′-*n*-хлорфенил-6′-этилпиримидил-(4′)]-1,2-диаминоэтан, т. пл. 352—353°. N,N′-ди-(2′-амино-5′-*n*-хлорфенил-6′-этилпиримидил-(4′)]-1,4-диаминобутан, т. пл. 226°, N,N′-ди-[2-амино-5′-*n*-хлорфенил-6′-этилпиримидил-(4′)]-1,6-гексан, т. пл. 185°, после перекристаллизации из спирта т. пл. 195 и 215—216°. О.М.

44691 П. Способ получения производных феноксипиримидина, обладающих антивирусным действием (Anti-viral compounds comprising phenoxypyrimidine derivatives and their manufacture) [Wellcome Foundation Ltd, Burroughs Wellcome Co, Inc.]. Англ. пат. 706253, 24.03.54 [Appl. Chem., 1954, **4**, № 9, 392 (англ.)]

Способ получения в-в строения 5-(XYZ-замещ. фенокси)-6-окси-2-меркаптопиримидина (I—2-меркаптопиримидин) (X-галоид, Y-галоид, алкил с 1—4 атомами С или H; Z — галоид или H) р-цией (XYZ-замещ. фенокси)-уксусных эфиров низших жирных спиртов с алкильным эфиром муравьиной к-ты в присутствии щел. металла или его алкоголята и затем кипячением этанольного спирт. р-ра образовавшегося формилфеноксиуксусного эфира с тиомочевиной. 1 моль этилового эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-ты и 1,1 моля этилформиата прибавляют к 1 молю Na-проволоки в кипящем эфире. По растворении Na при 20° прибавляют спирт. р-р тиомочевины и отгоняют эфир, кипятят р-р 8 час. при 100° и получают 4-окси-5-(2′,4′-дихлорфенокси)-I, т. пл. 266—267°. Аналогично получены: этиловый эфир *n*-хлорфеноксиуксусной к-ты, т. кип. 153—156°/9 *мм*; 4-окси-5-(*n*-хлорфенокси)-I, т. пл. 267—268°; этиловый эфир *n*-бромфеноксиуксусной к-ты, т. пл. 57—60°, 4-окси-5-(*n*-бромфенокси)-I, т. пл. 280—283°; этиловый эфир 2,4-дибромфеноксиуксусной к-ты, т. пл. 37—41°; 4-окси-5-(2′,4′-дибромфенокси)-I, т. пл. 270—273°; 4-окси-5-(*о*-хлорфенокси)-I, т. пл. 268—270°; 4-окси-2-(*n*-иодфенокси)-I, т. пл. 274—275°; 4-окси-5-(2′,4′,5′,-трихлорфенокси)-I, т. пл. 310°; 4-окси-5-(4′-хлор-3′-метилфенокси)-I, т. пл. 250—252° и 4-окси-5-(2′-хлор-4′-*трет*-бутилфенокси)-I, т. пл. 206—208°. Е. К.

44692 П. Способ получения 3,5-диоксопиразолидинов, замещенных в положении 4, и их солей (Fremgangsmåde til fremstilling af i 4-stillingen substituerede 3,5-diokso-pyrazolidiner eller deres salte) [Geigy J. R. A.-G.]. Дат. пат. 75688, 13.04.53.

Замещенные в положении 4 диоксопиразолидины-3,5 общей ф-лы: RCH—CO—N(X)—N(X′)—CO и их соли с органич. или неорганич. основаниями (R — насыщ. или ненасыщ. алкил, циклоалкил, арилзамещенный алкил $C_2 - C_{10}$, незамещ. арил, галоид, алкоксигруппа или фенил, замещенный алкильной и алкоксигруппой, содержащими от 1 до 3 атомов С) получают конденсацией монозамещенной малоновой к-ты: R—CH$(COOH)_2$, напр. диэфира дихлорангидрида или эфирохлорангидрида с 1,2-диарилгидразином X—NH—NH—X в присутствии какого-либо конденсирующего или связывающего к-ту средства. Напр., к р-ру 7,6 ч. Na в 190 объемн. ч. абс. спирта прибавляют 65 *г* диэтилового эфира *н*-бутилмалоновой к-ты и 55 ч. гидразобензола. Медленно (30 мин.) нагревают и отгоняют спирт, пока т-ра бани не поднимется до 150° и не окончится отгонка спирта (под конец в вакууме). Остаток р-ряют в воде и подкисляют при охлаждении 15%-ной HCl на конго; выпадает 1,2-дифенил-3,5-диоксо-4-*н*-бутилпиразолидин; его перекристаллизовывают из сп., т. пл. 105°. Вместо гидразобензола может быть взято его N-ацетильное производное. В другом примере к 50 ч. безводн. пиридина и 200 объемн. ч. абс. эф. при 0° медленно прибавляют 19 ч. дихлорангидрида *н*-бутилмалоновой к-ты, т. кип. 85°/14 *мм*, а затем р-р 18 ч. гидразобензола в 100 объемн. ч. эф. и перемешивают при 20°. Аналогичным образом получают следующие 4-производные 1,2-дифенил-3,5-диоксопиразолидина вышеприведенной общей ф-лы: при X и X[1] — фенил, а R, соответственно, — CH_3, т. пл. 114—116°; C_2H_5, 108°; — $CH_2CH = CH_2$, 135°; *изо*-C_4H_9, 127—128°; —$CH_2CH = CHCH_3$, 128°; *н*-C_5H_{11}, 104—105°; *изо*-C_5H_{11}, 137°; — $CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$, 107—108°, —$CH(CH_3)CH_2CH_3$, 116°; *н*-C_7H_{15}, 95°; —1,2-диметоксибензил, 133°. Далее получены соединения, у которых при X и X[1] — *n*-$C_6H_4CH_3$, R — *изо*-C_3H_7, 167°; *н*-C_4H_9, 133°; X—*n*-C_6H_4Cl. X′—C_6H_5, R—*н*-C_4H_9, 132°, X—*n*-C_6H_4-OC_2H_5, X′—C_6H_5, R — *н*-C_4H_9, 81,5°; X и X′—*n*-C_6H_4Cl, R — *н*-C_4H_9, 132°; X и X′ — *n*-$C_6H_4OCH_3$, R—*н*-C_4H_9, 198°. Приведена также методика приготовления натриевой и диэтиламиновой солей некоторых вышеприведенных пиразолидинов. Б. Р.

44693 П. Производные тиаксантона. Гайо, Годшон (Nouveaux dérivés de la thiaxanthone. Gailliot Paul, Gaudechon Jacques) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1041572, 26.10.53 (Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11004 (нем.)]

Применяемые в качестве лекарственных в-в (против шистозомиаза) производные тиаксантона общей ф-лы (I), в которой *n*-2 или 3, а X—N-(низший) алкилпиперазин, получают р-цией 1-хлор-4-метилтиаксантона (II) с замещ. пиперазином (напр., 1-этил-4-β-аминоэтил-, 1-этил-4-γ-аминопропил,- 1-бутил-4-γ-аминопропилпиперазином) в высококипящем р-рителе, напр. феноле, хинолине. Вместо II можно исходить из

продукта р-ции тиосалициловой к-ты с *n*-хлортолуолом; одновременно образующийся при этом изомерный с II 4-хлор-1-метилтиаксантон остается неизменным при получении производных тиаксантона. Напр., при нагревании смеси 110 *г* хлорметилтиаксантона (сырого продукта), 60 *г* 1-этил-4-β-аминоэтилпиперазина и 280 *г* фенола при 180° в течение 4 час. получают, после соответственной обработки продукта р-ции дихлоргидрат 1-этил-4-β-[4′-метилтиаксантонил-(1′)]-аминоэтилпиперазин, т. пл. 220—230°. Получены также дихлоргидраты слудующих производных пиперазина (III): 1-этил-4-γ-[4′ - метилтиаксантонил- (1′)] - аминопропил-III, т. пл. 200°, 1-бутил-4-γ-[4′-метил-тиаксантонил-(1′)]-аминопропил-III, т. пл. ~230—235°. Ю. В.

44694 П. Производные тиаксантенона (Thiaxanthenone derivatives) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Англ. пат. 690465, 690466, 22.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 7, 4007 (англ.)]

Производные тиаксантенона, применяемые в химиотерапии, получают р-цией 1-амино-4-метилтиаксантенона (I) с дибутиламиноалкилгалогенидом в присутствии акцептора к-ты, напр. $NaNH_2$, или взаимодействием 1-хлор-4-метилтиаксантенона (II) с N,N-дибутилалкилендиамином в высококипящем р-рителе, напр. хинолине или феноле. Напр. 24 *г* I и 8,6 *г* $NaNH_2$ в 100 *мл* ксилола (III) кипятят 1 час, прибавляют 41 *г* $CH_3CH(N(C_4H_9)_2)CH_2Cl$ в 100 *мл* III, продолжают кипячение 1 час, промывают р-р III водой, сушат над Na_2SO_4, III удаляют в вакууме и получают сырой 1-(2-дибутиламинопропиламино)-4-тиаксантенон, который после обработки HCl в 30 *мл.* спирта дает 17,6 *г* HCl-соли (IV), т. пл. 188—190° (из абс. сп.). Остаток от кристаллизации IV дает 1-(2-дибутиламино-1-метилэтиламино)-4-метилтиаксантенон (HCl-соль, т. пл. 165—167°). 91 *г* сырого II с 61 *г* $(C_4H_9)_2NCH_2CH_2NH_2$ в 40 *г* хинолина кипятят 24 часа, выливают в р-р NaOH, отгоняют с паром, остаток экстрагируют 460 *мл* 10%-ной CH_3COOH, подщелачивают NH_3. Получается 11,5 *г* 1-(2-дибутиламиноэтиламино)-4-метилтиаксантенона (хлоргидрат из абс. сп., т. пл. 160—161°). По пат. 690466 получают аналогичные соединения, активные при шистозомиазе. 110 *г* сырого II, 60 *г* 1-этил-4-(2-аминоэтил)-пиперазина в 280 *г* фенола кипятят 4 часа, выливают в р-р NaOH, экстрагируют $CHCl_3$, последний удаляют, остаток извлекают 540 *мл* 10%-ной CH_3COOH, подщелачивают, 1-этил-4-[2-(4-метилтиаксантенон-1-иламино)-этил]-пиперазин извлекают $CHCl_3$, превращают в спирт. р-ре в дихлоргидрат, т. пл. 220—230° (из 70%-ного спирта). Подобным образом 1-этил-4-(3-аминопропил)-пиперазин и II образуют 1-этил -4-[3- (4-метилтиаксантенон-1-иламино)- пропил]-пиперазин (V) (дихлоргидрат, т. пл. ~200°). 1-Бутил-4-(3-аминопропил)-пиперазин и II дают 1-бутильный гомолог V, дихлоргидрат, т. пл. 230—235°. Ю. В.

44695 П. Хлорфентиазины (Chlorophenthiazines) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Австрал. пат. 159965, 9.12.54

Применяемые в терапии соединения фентиазина ф-лы (I) (хлор находится в положении 1 или 3) получаются конденсацией 1- или 3-хлорфентиазина или их смеси с 3-диметиламинопропилхлоридом. Ю. В.

44696 П. Способ получения эфиров полиенкарбоновых кислот конденсацией эфиров γ-галоидкротоновой кислоты с α, β-ненасыщенными кетонами. Циглер (Verfahren zur Herstellung von Polyencarbonsäureestern durch Kondensation von γ-Halogencrotonsäureestern mit α, β-ungesättigten Ketonen. Ziegler Karl) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 883749 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 3989—3990 (нем.)]

Указанные эфиры получают конденсацией непредельных алифатич. кетонов, у которых двойная связь коньюгирована с CO-группой, или у которых двойная связь является также составной частью циклич. (напр., ароматич.) группировки, напр., C_6H_5-COR, где R — алкил, с эфирами γ-галоидкротоновой к-ты в присутствии металлов (Zn или Mg), а затем разложением металлсодержащего продукта р-ции действием воды или к-т. β-Ионон дает с этиловым эфиром γ-бромкротоновой к-ты (I) в сухом C_6H_6 в присутствии Zn-шерсти эфир ф-лы IIа, т. кип. 130° (в высоком вакууме); с этиловым эфиром γ-бром-β-метилкротоновой к-ты — эфир ф-лы IIб: $(CH_3)_2C(CH_2)_3C(CH_3)=C=CH=$ $=CHC(CH_3)=CH-C(R)=CHCOOC_2H_5$ (IIа, R = H; IIб, R = CH_3.) Из ацетофенона и I получают светложелтое масло, т. кип. 192°/13 *мм*. Полученные соединения применяют в качестве промежуточных продуктов для синтеза витамина А. В. У.

44697 П. Способ получения нуклеотидного соединения одного из элементов комплекса витамина В. Раскин (Verfahren zur Herstellung einer Nucleotidverbindung eines Faktors des Vitamin-B-Komplexes. Ruskin Simon L.). Швейц. пат. 292944, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1100 (нем.)]

Из 1 моля лактофлавина или его соли и 1 моля адениловой к-ты или ее соли получают лактофлавинмоноаденилат с т. пл. 174—175°. Применяется в терапии. Ю. В.

44698 П. Витамин B_{12} (Vitamin B_{12}) [The Distillers Co. Ltd]. Австрал. пат. 158762, 23.09.54

Способ очистки технич. витамина B_{12} (I) состоит в взаимодействии водн. р-ра технич. I (чистота I не превышает 1%, конц-ия I в р-ре $\leqslant$ 100 *γ/мл*) с в-вом, образующим ионы CN^- (конц-ия ~0,2—0,6 *г-моль/л* при pH $\geqslant$ 6. Образующийся цианидный комплекс I экстрагируют *н*-бутиловым спиртом в присутствии высаливающих средств и после разложения комплекса выделяют I. М. К.

44699 П. Провитамин D. Тояма (Provitamin D. Toyama Yoshiyuki) [Nagoya Industrial Science Research Institute, Inc.]. Япон. пат. 4647, 16.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 11010 (англ.)]

10 *кг* вареного и высушенного мяса *Corbicula sandai* экстрагируют газолином и получают 1,5 *кг* маслянистого материала, который обрабатывают спирт. р-ром KOH и после экстракции эфиром получают 220 *г* неомыляемого в-ва; последнее перекристаллизовывают из CH_3OH и получают белые кристаллы с т. пл. 135°, содержащие 20% корбистерола (I). Перекристаллизацией I из CH_3OH, C_2H_5OH или ацетона получают чистый I — $C_{29}H_{46}O$, т. пл. 149°, $[\alpha]_D$ — 93°; ацетат, т. пл. 152°, $[\alpha]_D$ —70°, максимум абсорбции при 2720, 2820 и 2940 А. Ю. В.

44700 П. Получение сложных эфиров 7-бромхолестерила (Manufacture of 7-bromo-cholesteryl esters) [Dr. Wander A. A.-G.]. Англ. пат. 703136, 27.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 6, 726 (англ.)]

Эфиры холестерила обрабатывают газообразным Br в инертном р-рителе при облучении светом с λ 300—600 *мμ*. При пропускании смеси, состоящей из Br и N_2 (1 : 9), в кипящий облучаемый р-р холестерилбен-

зоата в CS_2 получается 7-бромхолестерилбензоат (78%). Ю. В.

44701 П. Способ получения производного эстрадиола (Procédé pour la préparation d'un nouveau derive de l'oestradiol) [Les Laboratoires Francais de Chimiotherapie]. Швейц. пат. 285626, 16.01.53 [Chimia, 1953, 7, № 7, 167 (нем.)]

$\Delta^{1,3,5}$-3,17-диокси-17-ацетил-эстратриен получают гидратацией 17-этинилэстрадиола в присутствии ртутной соли *n*-толуолсульфонамида и разложением образовавшегося комплексного соединения. Ю. В.

44702 П. Синтез эстрона. Джонсон, Кристиансен (Synthesis of estrone. Johnson William S., Christiansen Robert George) [Wisconsin Alumni Research Foundation]. Пат. США 2663716, 22. 12. 53

Патентуются в-ва, имеющие строение (I), (где X — группа =CHCOOR'' или —CH_2COOR''; Y — группа CO или CHOH, a, R, R' и R''— низшие алкилы) в частности, низший алкиловый эфир 2-метил-2-карбоалкокси-7-алкокси-9-кето-1,2,3,4a, 9,10,10a-октагидрофенантрилиденуксусной-1 к-ты (алк — низшие алкилы), получаемые нагреванием низшего алкилового эфира 2-кето-3-метил-3-карбалкокси-6-(4'-алкоксифенил)-циклогексануксусной-1 к-ты (алк.— низшие алкилы) с Zn и низшим алкиловым эфиром бромуксусной к-ты, гидролизом реакционной смеси, нагреванием полученной смеси лактона 2-окси-2-карбоалкоксиметил-3-метил-3-карбоалкокси-6-(4'-алкоксифенил)-циклогексануксусной-1 к-ты и низшего диалкилового эфира 2-окси-3-метил-3-карбалкокси-6-(4'-алкоксифенил) циклогександиуксусной-1,2 к-ты с HCOOH, а потом со спиртовой едкой щелочью, переводом полученного алкилового эфира 2-метил-2-карбалкокси-5-(4'-алкоксифенил)-6-карбоксиметилциклогексилиденуксусной-1 к-ты в хлорангидрид (с помощью хлорангидрида сильной к-ты) с обработкой последнего катализатором Фриделя — Крафтса и гидролизом образовавшегося комплекса. Я. К.

44703 П. Производные тестостерона. Мерри, Питерсон (Testosterone derivatives and process. Murray Herbert C., Peterson Durey H.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2683725, 13.07.54

Патентуются соединения со структурой тестостерона, имеющие в положении 18 H или метил, в положении 6 и 17 свободные или ацилированные OH-группы (в ациле менее 9 атомов C). Ю. В.

44704 П. 1-метил Δ^6-дигидроэстрогены. Дьерасси, Розенкранц, Кауфман, Патаки, Ромо (1-methyl-Δ^6-dehydroestrogens and process. Djerassi Carl, Rosenkranz George, Kaufmann Stephen, Pataki John, Romo Jesús) [Syntex S. A.]. Пат. США 2671092, 2.03.54

Производные 1-метил-Δ^6-эстрогена ф-лы (I) (R — остаток уксусной или пропионовой к-ты; R'— группы C = O или вторичноспиртовая в виде эфира бензойной или низшей жирной к-ты) получают нагреванием соединения ф-лы (II) (R''—кроме указанных для R' имеет также значение свободной CHOH-группы) с уксусным или пропионовым ангидридом, в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Ю. В.

44705 П. Получение стероидов ряда C_{19}. Джулиан, Карпел (Preparation of steroids of the C_{19} series. Julian Percy L., Karpel William J.) [The Glidden Co.]. Пат. США 2696490, 7.12.54

Указанные стероиды получают, в отсутствии других ацилирующих агентов, действием надбензойной к-ты на 10,13-диметил-20-кетостероид, содержащий в положении 3 оксигруппу свободную или этерифицированную карбоновой к-той, и выделением из реакционной смеси стероида ряда C_{19}, содержащего этерифицированную оксигруппу в положении 17. Ю. В.

44706 П. Избирательное восстановление 3-кето-$\Delta^{4,6}$-стероидов. Шеперд, Кемпбелл, Джонсон (Selective reduction of 3 keto $\Delta^{4,6}$ steroids. Shepherd Douglas A., Campbell J. Allan, Johnson Byron A.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2697106, 14.12.54

Восстановление двойной связи в положении 6 в $\Delta^{4,6}$-3-кетостероиде (I), не подвергая восстановлению двойную связь в положении 4 и кетогруппу в положении 3, проводят, обрабатывая смесь I с р-рителем 0,9—1,2 молями H на 1 моль I, в присутствии Pd-катализатора, получают Δ^4-3-кетостероид. Ю. В.

44707 П. Окисление стероидов посредством *Fungus Pestalotia*. Шалл, Сардинас, Рутьен (Steroid oxidation with Fungus Pestalotia. Shull Gilbert M., Sardinas Joseph L., Routien John B.) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Канад. пат. 507009, 2.11.54

Окисленный стероид, напр. 11-α-оксипрогестерон, получают культивированием грибка рода *Pestalotia*, напр. *fungus Pestalotia rayenae* (QM 531), в водн. питательной среде, содержащей прогестерон, в условиях глубинной аэробной ферментации. Ю. В.

44708 П. Способ получения стероид-17-карбоновых кислот (Fremgangsmåde til fremstilling af steroid-17-karbonsyrer) [Ciba Société Anonyme.]. Дат. пат. 75394, 26.01.53

Стероид-17-карбоновые к-ты могут быть получены окислением $\Delta^{20,23}$-21-оксихоладиенов (I) [R— C (CH_2OH)= =CHCH = C $(C_6H_5)_2$] в (II) [R — COOH]. Свободные OH-группы в ядре могут быть переведены в кетоны до, после или одновременно с разрушением боковой цепи. Окисление боковой цепи может также проводиться с сохранением двойных связей в цикле, напр., путем присоединения галоида или галоидоводорода, или с сохранением OH-групп при защите их этерификацией. Исходные $\Delta^{20,23}$-21-оксихоладиены могут быть синтезированы из $\Delta^{20,23}$-21-галоидохоладиенов путем гидролиза последних в водн. р-рителях либо непосредственно, либо после предварительного превращения их в сложные эфиры. Наряду с оксисоединениями при этом образуются изомеры, кол-во которых может быть снижено путем правильного выбора р-рителя (напр., ацетона при взаимодействии 21-галогенхоладиена с CH_3COOK). Примеры: 1) 3,12-диацетоксиэтиохолановую к-ту, т. пл. 196—198° из эфира-пентана (метиловый эфир, т. пл. 149—150°), синтезируют из $\Delta^{20,23}$-3,12-диацетокси-21-окси-24,24-дифенилхоладиена, двойная т. пл. 123—125° и 167—169° (из метанола), который в свою очередь получают из $\Delta^{20,23}$-3,12-диацетокси-21-бром-24,24-дифенилхоладиена (I); 2) 3,12-дикетоэтиохолановую к-ту, т. пл. 176—177° из эфира (метиловый эфир, т. пл. 169—171°), синтезируют из $\Delta^{20,23}$-3,12,21-триокси-24,24-дифенилхоладиена, который в свою очередь может быть получен из соответствующего триацетокси-24,24-дифенилхоладиена, т. пл.

175—177°, исходным сырьем для получения которого служит **I**; 3) 3-кето-12-ацетоксиэтиохолановую к-ту, т. пл. 95—96°, синтезируют аналогичным образом из $\Delta^{20,23}$-3-кето-12-ацетокси-21-бром-24,24-дифенилхоладиена; 4) Δ^{4}-3-кетоэтиохолановую к-ту, т. пл. 237—240°, из ацетона-эфира (метиловый эфир, т. пл. 129—131°) синтезируют из $\Delta^{4,20,23}$-3-кето-21-окси,24,24- дифенилхолатриена, который в свою очередь получают из $\Delta^{4,20,23}$-3-кето-21-бром-24,24-дифенилхолатриена, синтезированного действием N-бромсукцинимида на $\Delta^{4,20,23}$-3-кето-24,24-дифенилхолатриен; 5) Δ^{5}-3-оксиэтиохоленовую к-ту, т. пл. 280° (метиловый эфир, т. пл. 178—180°), синтезируют из 3-ацетокси-5-хлорэтиохолановой к-ты, полученной из $\Delta^{20,23}$-3-ацетокси-5-хлор-21-окси-24,24-дифенилхоладиена, который в свою очередь синтезируется из $\Delta^{20,23}$-3-ацетокси-5-хлор-21-бром-24,24-дифенилхоладиена, полученного действием N-бромсукцинимида на $\Delta^{20,23}$-3-ацетокси-5-хлор-24,24-дифенилхоладиен; 6) 3,11-дикетоэтиохолановую к-ту (метиловый эфир, т. пл. 185°) синтезируют из $\Delta^{20,23}$-3,11-дикето-21-окси-24,24-дифенилхоладиена, полученного из $\Delta^{20,23}$-3,11-дикето-21-бром-24,24-дифенилхоладиена; 7) 3-ацетоксиэтиоаллохолановую к-ту, т. пл. 245—247° (метиловый эфир, т. пл. 143—144°), синтезируют из $\Delta^{20,23}$-3-ацетокси-21-окси-24,24-дифенилаллохоладиена, полученного из $\Delta^{20,23}$-3-ацетокси-21-бром-24,24-дифенилаллохоладиена, который в свою очередь получают действием N-бромсукцинимида на $\Delta^{20,23}$-3-ацетокси-21-бром-24,24-дифенилаллохоладиен.

Г. Р.

44709 П. 3-замещенный аддукт 5,7,9-(11)-прегнатриен-20-она (3-substituted adduct of 5,7,9-(11)-pregnatrien-20-one) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 693770, 8.07.53

Указанные соединения общей ф-лы (**I**), где R — оксигруппа или ацильный остаток органич. карбоновой к-ты, а R′ — радикал аддукта, производного малеиновой к-ты или ее ангидрида или ее диэфира, получают озонированием 20,22-двойной связи аналогичного аддукта 3,22-диацилоксибиснор-5,7,9 (11),20(22)-холатетраена общей ф-лы **I** (**II**), в которой ацетильная группа в положении 19 заменена группой $CH_3C(=CHR'')$—, и где R и R″ — ацильные остатки органич. карбоновых к-т. Озонирование производят присоединением 1—1,25 моля O_3 на 1 моль указанного аддукта при —80° до +30° в органич. р-рителе, разлагают озонид с одновременным гидролизом 3-ацилоксигруппы и мостика аддукта (если он в ангидридной или эфирной форме) и далее по надобности вновь этерифицируют 3-оксигруппу или восстанавливают нарушенную форму аддукта. Озонирование ведут преимущественно 1—1,1 молями O_3 при —70 до —30° в хлф., $CH_2Cl_2C_2H_4Cl_2$, CCl_4 или CH_3COOH, озонид разлагают Zn и лед. CH_3COOH. Описаны примеры получения: аддукта малеинового ангидрида и 3β-ацетокси-5,7,9 (11)-прегнатриен-20-она (**III**) из соответствующего аддукта 3β,22- диацетоксибиснор-5,7,9 (11), 20 (22)-холатетраена; аддукта малеиновой к-ты 3β-окси-5, 7, 9 (11)-прегнатриен-20-она (**IV**) гидролизом **III** водн. NaOH в диоксане; аддукты диметил-, диэтил-, дипропил-, ди-изопропил-, дибутил- или диоктилмалеатов и 3β-окси-5,7,9 (11)-прегнатриен-20-она (**V**) обработкой **IV** соответствующими диазоалканами в CH_2Cl_2; аддукт диметилмалеата и 3β-ацетокси-, формилокси- или бензоилокси-5,7,9 (11)-прегнатриен-20-онов этерификацией первого из **V**; аддукт малеинового ангидрида и 3β-гептаноилокси-5,7,9,(11)-прегнатриен-20-она кипячением с обратным холодильником **IV** с гептиловым ангидридом в пиридине; аддукт малеинового ангидрида и 3β-окси-5,7,9 (11)-прегнатриен-20-она кипячением с обратным холодильником **IV** с даутермом, или нагреванием самого **IV** немного выше его т-ры плавления. Приведен список продуктов присоединения и исходных материалов. Аддукты **II** получают действием ангидридов или галоидангидридов к-т в присутствии щел. соли соответствующей к-ты на соответствующие аддукты 3-ацилоксибиснор-5,7,9 (11)-холатриен-22-альдегидов. Подробно описано получение ряда производных биснорхолатетраена и промежуточных продуктов их синтеза.

Ю. В.

44710 П. Соединения ряда циклопентанодиметилполигидрофенантрена. Сарет т (Chemical compounds of the cyclopentanodimethylpolyhydrophenanthrene series and processes of preparing the same. Sarett Lewis H.) [Merck and Co. Inc.]. Канад. пат. 502097, 4.05.54

Патентуется способ получения 3-окси-11,17-дикетоэтиохолана (**I**), заключающийся в действии HNO_2 при нагревании в присутствии пиридина на 3-ацетокси-11-кето-20-аминопрегнан, причем получают реакционную смесь из 3-ацетокси-11-кето-20-оксипрегнана, $\Delta^{17,20}$-3-ацетокси-11-кетопрегнена (**II**) и $\Delta^{20,21}$-3-ацетокси-11-кетопрегнена (**III**); эту смесь обрабатывают галоидангидридом ароматич. сульфокислоты и кипятят с органич. основанием (в данном примере с пиридином) для удаления кислых производных от р-ции с ароматич. сульфокислотой, причем получают смесь **II** и **III**, которую озонируют и разлагают озониды с образованием смеси 3-ацетокси-11,17-дикетоэтиохолана (**IV**) и 3-ацетокси-11-кето-формилэтиохолана; полученную смесь окисляют (напр. $KMnO_4$), превращая формильное производное в 3-ацетокси-11-кетоэтиохолановую к-ту, выделяют последнюю из смеси щелочью, а **IV** омыляют в **I**. Патентуются также $\Delta^{17,20}$-3α-ацетокси-11-кетопрегнен, или его аналоги, у которых ацилоксигруппы являются производными низших алифатич. к-т.

Ю. В.

44711 П. Способ получения производных 13-метилциклопентанополигидрофенантрена с кетогруппой в положении 6 и содержащих ароматическое кольцо А. Швенк (Verfahren zur Herstellung von eine Ketogruppe in 6-Stellung aufweisenden Derivaten von im Ring A aromatischen 13-Methylcyclopentanopolyhydrophenanthrenverbindungen. Schwenk Erwin) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 5081, 21.10.54

Производные 13-метилциклопентанополигидрофенантрена, содержащие кетогруппу в положении 6 и имеющие ароматич. кольцо А, получают действием окислителей в мягких условиях на производные 13-метилциклопентанополигидрофенантрена, содержащие группы, способные к превращению в оксигруппы; при этом кетогруппа входит в положение 6 кольца В, после чего полученные в-ва выделяют. В качестве окислителей, в частности, применяют Cr^{6+}-производные, при низкой т-ре (20°); в качестве исходных в-в — фолликулин, эквилин и эстрон (с защищенными оксигруппами) и особенно эстрадиол и эстриол. Получаемые при окислении в-ва обладают значительным эстрогенным действием (напр., 3 000 000 крыс. ед. на 1 *г* 6-кетоэстрадиола). 2,8 *г* эстронацетата растворяют в 20 *мл* CH_3COOH и окисляют 3 *г* CrO_3 в возможно малом кол-ве воды и нескольких *мл* CH_3COOH (общий объем $\leqslant$ 30 *мл*). после стояния ~16 час при 20° прибавляют CH_3OH для разложения избытка CrO_3, разбавляют льдом и водой и извлекают эфиром. Эфирный р-р промывают,

сушат и удаляют эфир; из остатка кристаллизацией из ацетона выделяют 1,2 *г* 6-кетоэстронацетата (I), т. пл. 193,5—195,5° (из разб. ацетона). 8,7 *г* α-эстрадиолдиацетата растворяют в 30 *мл* CH_3COOH и окисляют р-ром 7,35 *г* CrO_3 в 50 *мл* 90%-ной CH_3COOH; после 24-часового стояния при ~ 20° разбавляют лед. водой, выделенный продукт разделяют обработкой р-ром NaOH и эфиром на кислую и нейтр. часть, из которой с помощью «реагента Т» Girard отделяют полученные кетоны от легких кетонов, состоящих из исходных продуктов. Расщеплением продукта конденсации и многократной кристаллизации из 90%-ного спирта выделяют 1,5 *г* в-ва ф-лы (II), т. пл. 173—175°, $\lambda_{макс}$ 250 и 300 *мμ* (ε 8800 и 1800). К р-ру 5 *г* метилового эфира эстрона в 100 *мл* ацетона при 18° постепенно прибавляют тонкоизмельченный $KMnO_4$ в кол-ве, соответствующем 5 атомам О, размешивают 2 часа, выливают в воду, прибавляют р-р $NaHSO_4$ в кол-ве, достаточном для разложения избытка $KMnO_4$ и растворения MnO_2, отфильтровывают и промывают водой, после перекристаллизации получают 1,6 *г* метилового эфира 6-кетоэстрона, который может быть также получен омылением I и последующим метилированием. В качестве исходных в-в вместо ацетатов можно применять соответствующие пропионаты, бутираты, валерианаты, бензоаты и другие сложные эфиры, а также галоидированные продукты и простые эфиры. Из полученных продуктов по известным методам можно получать смешанные простые и сложные эфиры, а также их галоидопроизводные. В. У.

44712 П. Растворы органической соли пенициллина и способ их приготовления. Пено, Хагеман (Organic penicillin salt solutions and method of making same. Penau Henry H., Hagemann Guy) [Les Laboratoires Francais de Chimiotherapie]. Пат. США 2715092, 9.08.55

Для продления терапевтич. действия растворимой в воде соли пенициллина (I) последнюю растворяют непосредственно перед инъекцией в водн. р-рах эквимолекулярных кол-в HCl-эметина (II) или HCl-аминодифенилметана (III), содержащих 2% гуммиарабика (IV) или 20% поливинилпирролидона (V) или 20—60% пропиленгликоля (VI) в качестве в-в, задерживающих выпадение нерастворимых солей I—II или I—III, выделение которых происходит в ткани после инъекции, что весьма значительно увеличивает продолжительность действия I. Конц-ия I в р-ре для инъекции не менее 100000 *ед./мл*. 2,5 *г* кристаллич. II растворяют в 100 *мл* дистилл. воды, содержащей 2 *г* IV, разливают в ампулы по 2 *мл* и стерилизуют. В содержимом одной ампулы растворяют при инъекции ~200000 ед. I. Приведены примеры для р-ров II—V—I, II—VI—I и II—VI—I. Ю. В.

44713 П. Растворы органических солей пенициллина с продленным действием и способ их получения. Пено, Хагеман, Клод (Organic penicillin salt solutions having a delayed action and process for making same. Penau Henry, Hagemann Guy, Claude Rene) [Les Laboratoires Francais de Chimiotherapie]. Пат. США 2715090, 9.08.55

Пенициллин (I) или его неорганич. соли, напр. Na или K, растворяют непосредственно перед инъекцией в водн. р-ре смеси пропиленгликоля (II) и соли хинина (III), напр. формиата III, в кол-ве приблизительно эквимолекулярном I, в конц-иях недостаточных для немедленного выпадения из р-ра нерастворимой соли I и III; последняя выделяется в тканях после инъекции, что обеспечивает медленное поглощение I организмом. 14 *г* формиата III растворяют в 25 *мл* II, к р-ру добавляют 1 *г* бутилового эфира *n*-аминобензойной к-ты, размешивают с 35 *мл* дважды перегнанной воды, добавляют II до 100 *мл*, разливают в ампулы по 1,6 *мл* и стерилизуют. В содержимом одной ампулы растворяют дозу сухого пенициллина G или его Na- или K-соли, содержащую 300000 ед. (185—200 *мг*). Ю. В.

44714 П. Соль пенициллина G и способ ее получения (Nouveau sel de penicilline — G et son procédé de préparation) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1045549, 26.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10542 (нем.)]

Водный р-р соли пенициллина G (напр., Na-, K-, Ca-пенициллин G или триэтиламин-, N-этилпиперидинпенициллин G) вводят в р-цию с р-ром соли N′-*n*-хлорфенилбигуанида (I), напр. хлоргидрата I, в воде или в смешивающемся с водой р-рителе (напр., спирте). Можно проводить р-цию обмена с основанием I также в органич. р-рителе (эфире, амилацетате). Напр., к р-ру 17,8 *г* Na-пенициллина G в 70 *мл* воды прибавляют сразу р-р 12,4 *г* хлоргидрата I в 100 *мл* воды и 150 *мл* спирта и оставляют стоять полчаса при охлаждении льдом; получают 19,6 *г* соли пенициллина G и I, т.пл. 184—186°; $[\alpha]^{20}D+169°20'$. Соль обладает антибиотич. свойствами пенициллина и может применяться в качестве терапевтич. препарата. Ю. В.

44715 П. Соли пенициллина с органическим основанием. Клиоз (Penicillin salts with an organic base. Klioze Oscar) [American Home Products Corp.]. Канад. пат. 501584, 20.04.54

Соль пенициллина (I) и N-бензил-N′-(3-этокси-4-оксибензил)-этилендиамина (II) получают р-цией в водн. среде растворимых в воде солей I и II. Ю. В.

44716 П. Соли пенициллина и глициндифениламидов. Эрхарт, Рушиг, Штейн, Аумюллер (Penicillin salts of glycine-diphenyl-amides. Ehrhart Gustav, Ruschig Heinrich, Stein Leonhard, Aumüller Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G.]. Пат. США 2697095, 14.12.54

Патентуется соль пенициллина и дифениламида (I) аминоуксусных к-т, напр. I-ω-пирролидино-, I-ω-диэтиламино- и I-ω-*н*-пропиламиноуксусной кислоты. Ю. В.

44717 П. Способ получения неомицина. Уэрмейстер (Method for the recovery of neomycin. Wehrmeister Herbert L.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2698821, 4.01.55

В процессе получения неомицина (I) из его водн. р-ров к последним, при pH 2—7, прибавляют органич. сульфосоединения, содержащие гидрофобные алкильные остатки не менее чем с 6 атомами C, напр. сульфокислоты или сульфонаты алкилбензола и алкилнафталина, экстрагируют I из водн. р-ра низкомолекулярным, не смешивающимся с водой органич. р-рителем, напр. хлф, диалкилкетоном, оксиалканами и алкилили оксиалкил 1,3-диоксоланами; из слоя органич. р-рителя I извлекают разб. водн. р-ром сильной к-ты с pH 0,4—1 и осаждают из кислого р-ра, напр., смешивающимся с водой низшим алифатич. спиртом. Приведена схема получения I, включающая стадии от р-ра сырого продукта до чистой нейтр. соли твердого I. Ю. В.

44718 П. Способ концентрирования солей неустойчивых органических кислот (напр., пенициллина). Данн, Грут, Соудерс (Method of concentrating salts of unstable organic acids. Dunn Clarence L., Groot Cornelius, Souders Mott, Jr) [Shell Develment Co.]. Канад. пат. 505506, 31.08.54

Щелочно-зем. соли неустойчивых кисло-реагирующих органич. соединений, напр. пенициллина (I) получают путем тесного перемешивания р-ра I в органич. р-рителе с водн. р-ром гидроокиси щел.-зем металла по принципу противотока этих жидкостей

отделением водн. р-ра щел.-зем. соли I от органич. р-рителя, пропусканием водн. р-ра через нагретую зону непрямого теплообменника с теплопередаточной средой, имеющей т-ру 0—50°, разбрызгиванием р-ра в зоне выпаривания с т-рой 0—20° и давлением ~ 20 *мм* и удалением концентрата соли I из циркуляционной системы. Приведен рис. схемы аппаратуры для осуществления описанного процесса. Ю. В.

44719 П. Терапевтические препараты. Уоктел (Therapeutic substances. Wachtel Henry R.) [Chemical Hormone Corp.]. Канад. пат. 501254, 6.04.54

Терапевтическое в-во, содержащееся в питуитарных железах млекопитающих, получают извлечением из этих органов ацетоном растворимой фракции, отделением от нерастворимой части, удалением р-рителя из растворимой фракции, прибавлением 10—15% $CHCl_3$ к полученному остатку, растворением нерастворившейся в $CHCl_3$ части в эфире, пропусканием полученного р-ра через хроматографич. колонну и извлечением адсорбированного в-ва эфиром из наиболее темного слоя в колонне. Ю. В.

44720 П. Терапевтический продукт. Фултон, Уайт (Therapeutic product. Fulton Clarence O., White William H.) [Frank W. Horner Ltd]. Канад. пат. 507784, 30.11.54

Патентуется изотонический, забуференный до pH 5—7 водн. р-р, содержащий 1% сульфата 2-аминогептана, токсичное для микроорганизмов верхних дыхательных путей в-во, напр. 0,013—0,02% фенилмеркубората, а также 0,064% однозамещ. фосфата Na, 0,072% двузамещ. фосфата Na и 7% сахара. Ю. В.

44721 П. Терапевтические препараты (Therapeutic preparations) [N. V. Koninklijke Pharmaceutische Fabrieken v/h Brocades-Stheeman und Pharmacia]. Австрал. пат. 159871, 2.12.54

Указанный препарат состоит из эфиров бензиловой к-ты, свободных от основного азота, в частности содержащих 4—12 атомов C в алифатич. спиртовом остатке (бутанол-1, пентанол-1, амиловый спирт, образующийся при брожении, и гексанол-1), и содержит носитель, пригодный для терапевтич. применения. Ю. В.

44722 П. Лечебный препарат устойчивой соли ацетилсалициловой кислоты. Копланс (Preparation of stable medicinal salts of acetylsalicylic acid. Coplans Myer). Канад. пат. 501551, 20.04.54

Твердый сухой препарат состоит из соли щел.-зем. металла (напр., Ca или Mg) ацетилсалициловой к-ты, тщательно смешанной с меньшими кол-вами хлорида и карбоната того же металла; напр., из смеси Mg-ацетилсалицилата с 2—3% $MgCl_2$ и 0,25—0,4% $MgCO_3$ или представляет собой аналогичный кальцевый препарат. К профильтрованному конц. водн. р-ру соли ацетилсалициловой к-ты и щел. металла, содержащему небольшое кол-во щел. карбоната, добавляют избыток $CaCl_2$, фильтруют осадок и промывают до тех пор, пока в осадке не останется требуемое кол-во $CaCl_2$ и высушивают. Ю. В.

44723 П. Лекарственный препарат. Завада (Medicine. Zawada John). Канад. пат. 501409, 13.04.54

Препарат, получаемый умеренным кипячением в течение 20 мин. смеси 5,8 ч. корня ядовитого плюща, 1,5 ч. семени полевого тмина и 0,75 ч. полыни с 280 *мл* воды и последующим процеживанием экстракта, применяется как болеутоляющее. Ю. В.

44724 П. Препарат для лечения гипертонии. Берсуэрт (Medical preparation for the treatment of high blood pressure. Bersworth F. C.). Англ. пат. 716059, 29.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i617 (англ.)]

Указанный терапевтич. препарат состоит из изотонич. р-ра с pH 7,2—7,4, применяемого для внутривенной или подкожной инъекции и содержащего 1—5% соли щел. металла (напр. ди-натриевую соль) внутреннего Mg комплекса этилендиаминтетрауксусной к-ты и 5—10% глюкозы. По желанию р-ру можно придать нужную степень густоты добавлением смешивающихся с водой мазевых основ и применять для наружного употребления. Ю. В.

44725 П. Анестезирующие составы. Хас, Гудман (Anaesthetic compositions. Haas Albert Bela, Goodman Walter N.). Канад. пат. 506360, 12.10.54

Анестезирующее средство из р-ра в носителе (смеси растительного и минер масла) меньших кол-в бензокаина, хлорбутанола или бутезина и бóльших кол-в метилсалицилата с добавлением перуанского бальзама. Пример состава: 60 *мл* метилсалицилата, 20 *мл* минер. масла, 30 *мл* хлопкового масла, содержащего 2% салициловой к-ты, 5 *г* бензокаина и 10 *г* перуанского бальзама. Ю. В.

44726 П. Лекарственный состав, распыляемый в аэрозоль. Дотребанд (Aerosol dilating medical composition. Dautrebande Lucien) [Aerosol Corp. of America]. Пат. США 2681880, 22.06.54

Состав для ингаляции состоит из р-ра хлоргидратов прокаина, 1 (3′,4′-диоксифенил)-2-изопропиламиноэтанола и циклопентилметиламинопропана и носителя, безвредного для легочной ткани. Ю. В.

44727 П. Получение водных растворов труднорастворимых в воде веществ. Хютер (Verfahren zur Herstellung wässeriger Lösungen von in Wasser schwerlöslichen Stoffen. Hueter Richard) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 909769, 26.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 3, 639 (нем.)]

Водные р-ры трудно растворимых в воде в-в, напр. антисептиков. терапевтически активных в-в, особенно фенолов, их производных, а также камфоры, получают применением в качестве сообщающих растворимость в-в соединений четвертичного аммония, содержащих в молекуле высокомолекулярный алифатич. остаток, замещ. и (или) разъединенный в цепи другими атомами или атомными группами и, по крайней мере, один алифатич. остаток, связанный с N и содержащий одну или несколько двойных связей. Ю. В.

44728 П. Способ получения лекарственных растворов (Procédé pour la préparation de solutions médicamenteuses) [Imhausen & Co. G. m. b. H.]. Франц. пат. 1051946, 20.01.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 2, 416 (нем.)

Жирорастворимые витамины, гормоны, кератолитич. в-ва и т. п. растворяют в эфирах, смешанных эфирах или в смесях эфиров жирных к-т с нормальной цепью из 7—14 атомов C. Напр., к р-ру 10 *г* тестостеронпропионата в 1000 *мл* смешанных глицеридов каприновой, ундециловой и лауриновой к-т прибавляют 1000 *мл* смеси этиловых эфиров этих к-т, причем содержание каждой из этих к-т должно составлять ~33% от общего кол-ва всех к-т. Применяются в качестве накожного средства. Ю. В.

44729 П. Витаминный препарат. Хокберг, Мак-Миллан (Vitamin products. Hochberg Melvin, MacMillan Melvin J.) [Nopco Chemical Co.], Канад. пат. 504876, 3.08.54

Препарат жирорастворимых витаминов, напр. витамина A, представляет твердые сфероидальные частицы, большая часть которых проходит через сито 10 меш и не проходит через 100 меш, и состоит из тесной смеси, содержащей 30% гидрированного жирного глицерида, или минер. воска, с т. пл. ~ 45°, 1—50% муки пшеничных зародышей и ~ 0,05% съедобного антиоксиданта. Ю. В.

44730 П. Получение устойчивых водных растворов келлина. Фламмерсфельд (Verfahren zur Herstellung von beständigen wäßrigen Lösungen des Khellins. Flammersfeld Heinz) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 917564, 27.09.54 [Pharmaz. Ind., 1954, 16, № 12, 518 (нем.)

При внутримышечном применении р-ров келлина (I) с теофиллином (II), напр. 20 *мг* I с 120—150 *мг* II в 10 *мл* р-ра, вследствие побочного действия II, наблюдаются головокружения, тошноты и т. п. Сам II обладает фармакологич. свойствами и снижает активность I. Известны также р-ры 20 *мг* I и 400 *мг* салицилового Na в 10 *мл* водн. жидкости. При совместном растворении I с солями 2,4-диоксибензойной к-ты (III) и щелочами или сильными органич. основаниями растворимость I во много раз повышается. Напр., в 6,5 *мл* водн. р-ра соли диметиламина и III можно растворить 110 *мг* I. Исследования показали, что такие р-ры I особенно устойчивы, легко переносятся при внутривенном вливании и не обнаруживают никакого токсического действия. Ю. В.

44731 П. Терапевтический комплекс эмульсина. Кребс, Кребс (Therapeutic emulsin complex. Krebs Ernst T., Krebs Ernst T., Jr). Пат. США 2703778, 8.03.55

Патентуется препарат эмульсина (I) для лечения кишечного брожения, состоящий из I и химически инертного по отношению к I наполнителя, препятствующего слипанию I в смолистую массу, способствующего свободному распределению I в кишечном тракте и существенно не адсорбирующего I. Комплекс I получают экстрагированием масла из мацерированных семян сем. сливовых (*prunus*), обработкой обезжиренного остатка водой и осаждением низшими алифатич. спиртами и ацетоном из водн. р-ра фракции, нерастворимой в спиртах и ацетоне. Ю. В.

44732 П. Составы, содержащие лецитин. Шарф (Lecithin compositions. Scharf Albert) [Associated Concentrates, Inc.]. Канад. пат. 507125, 9.11.54

Патентуется однородный состав с высоким содержанием лецитина (I), содержащий 100 вес. ч. каротина, 150 вес. ч. минер. масла, ~200 вес. ч. желированной муки (зерновой) и ~100 вес. ч. продажного соевого I. Вариант состава: соевый I, мука и эфир глицерина с высокомолекулярной алифатич. к-той, напр. моностеарат глицерина. Ю. В.

44733 П. Лечебная смесь из аминокислот и декстрозы. Фрост, Мак-Интайр (Amino acid-dextrose composition. Frost Douglas V., McIntire Floyd C.) [Abbot Lab.]. Канад. пат. 506395, 12.10.54

Состав для внутривенного вливания состоит из разб. водн. р-ра 3—15% протеинового гидролизата, содержащего усваиваемые аминокислоты; 3—15% декстрозы или фруктозы или их смеси; 0,01—0,2% сульфита щел. металла и 0,01—05% хлоргидратов цистеина и гомоцистеина или, взамен последних, 0,01—0,5% соли растворимого в воде низкомолекулярного соединения алкиламинотиола. Ю. В.

44734 П. Препарат для лечения малокровия. Малколм, Локхарт (Anti-anemia preparation. Malcolm Wilbur G., Lockhart Merton C) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 507323, 16.11.54

Желатиновые капсули содержат ~192 *мг* безводн. $FeSO_4$, 0,85 *мг* фолевой к-ты, 1—10 *мг* витамина B_{12}, 50 *мг* аскорбиновой к-ты, 100 *мг* порошка желудочной ткани и 350 *мг* нерастворимого препарата печени. Ю. В.

44735 П. Капсули. Бигнелл, Бригс (Capsules. Bignell J. B., Briggs J. C.) [Tye & Son Ltd; J. Thessco Industrial Research, Ltd]. Англ. пат. 697723, 30.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 19, 4212 (нем.)]

Капсули для лекарственных в-в получают сплавлением краев термопластичной фольги, причем в середину может быть вложена бумажка, отделяющая два несовместимых лекарственных в-ва. Предлагаются также другие варианты, напр., маленькая капсула внутри большой. Ю. В.

44736 П. Способ дезинфекции помещений. Вейлер (Verfahren zur Desinfection von Räumen. Weiler Paul). Швейц. пат. 296487, 17.04.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 46, 10543 (нем.)]

1,3-бутиленгликоль (I) испаряют или распыляют в виде аэрозоля пропусканием тока воздуха через слой клетчатки, марли, кремневого геля и т. п., пропитанных I. Ю. В.

См также: Синтетич. соед. 43461, 43487, 43589, 43591, 43592, 43595, 43073, 43093, 43096, 43102, 43103, 43114, 43115, 43120, 43126, 43133, 43153, 43160, 43161, 43169, 43171, 43184—43190, 43192, 43199, 43200, 43202—43205, 43222, 43231, 43295, 43296, 43315, 44371, 44402, 44426, 44493, 44515, 44516, 44525, 44526, 44531, 44870, 44889, 45016; 13437Бх, 14041Бх, 14117Бх, 14118Бх, 1412'Бх, 14128Бх, 14130—14132Бх, 14146Бх, 14165Бх, 14181Бх, 14202Бх, 14211Бх, 13125Бх, 13150Бх, 13150Бх, 13151Бх, 13153Бх, 13156Бх. Природные в-ва 42162, 42206, 42368, 42757, 42758, 42760, 43125, 43302—43307, 43310, 43318, 43319, 43348, 43588, 43593, 43594, 43596, 43790, 44768, 45242, 45480; 13172Бх, 13182Бх, 13183Бх, 13196Бх, 13216Бх, 13219Бх, 13238Бх, 13355Бх, 13362Бх, 13368Бх, 13372Бх, 13374Бх, 13375Бх, 13377Бх, 13383Бх, 13388Бх, 13397Бх, 13414Бх, 13415Бх, 13430Бх, 13442Бх, 13444Бх, 13558Бх, 13559Бх, 13560Бх, 13561Бх, 13563—13566Бх, 13569Бх, 13578Бх, 13582Бх, 13585—13591Бх, 13895Бх, 13945Бх, 13949Бх, 13952Бх 14065Бх, 14121Бх, 14154Бх, 14175Бх, 14180Бх, 14187Бх, 14188Бх, 14221Бх, 14227—14233Бх, 14238Бх, 14239Бх

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

44737. О понижении усадки основы кинопленки. Брагинский Г. И., Волченок М. П., Тр. Ленингр. ин-та киноинж., 1955, № 3, 235—239

Усадка нерастянутой и растянутой нитроцеллюлозных пленок понижалась при обработке их водой, нагретой до различной т-ры (5—100°). Установлено, что повышение т-ры воды и увеличение продолжительности выдерживания в ней пленки приводит к увеличению усадки пленки во время обработки и значительному уменьшению ее последующей усадки. Оптимальное время обработки основы водой с т-рой 100° равно 30 сек. Максим. последующая усадка нерастянутой основы после выдерживания ее в этих условиях равна 0,9%, а растянутой основы — 0,42%. Т. Т.

44738. Исследование желатиновых экстрактов и политионатов с помощью электрофореза на бумаге. Вуд (The examination of gelatin extracts and polythionates by means of paper electrophoresis. Wood H. W.), J. Photogr. Sci., 1954, **B2**, № 5, 154—159 (англ.)

Для подтверждения сделанного ранее (Sci. Inds. Photogr., 1952, 23, 209) на основании опытов хроматографии желатины (Ж) вывода, что хим. сенсибилизаторами (ХС) фотографич. эмульсий являются неорганич. анионы, в частности $S_2O_3^{2-}$, применен электрофорез (ЭФ) на смоченных буферными р-рами бумажных лентах (800 × 8 *мм*) в аппарате для получения элек-

трофореграмм. Положения ХС в *см* от места нанесения исследуемого р-ра на ленту выявлялось после опрыскивания р-ром $AgNO_3$ по образованию пятна восстановленного Ag. Исследован ЭФ экстрактов кожной и костной Ж, $K_2S_2O_3$, $K_2S_3O_6$, $Na_2S_4O_6$, $K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5H_2O$, $K_2S_6O_6 \cdot 1{,}5H_2O$ и золя серы, содержащего ионы различных политионовых к-т. Порядок скоростей движения ионов политионовых к-т $S_2O_3^{2-} > S_3O_6^{2-} > S_4O_6^{2-} > S_5O_6^{2-} > S_6O_6^{2-}$ совпадает с порядком величин их R_F, определенных путем распределительной хроматографии. Скорость движения анионов уменьшается пропорционально кол-ву электролитов в исходном и буферном р-рах, поэтому для идентификации ХС в Ж проводили одновременный параллельный ЭФ экстрактов Ж, Ж $+ K_2S_2O_3$, Ж $+ K_2S_3O_6$ и т. д. Об идентичности ХС с тем или иным анионом судили по положению и усилению полос. Результаты опытов показывают, что ХС костной Ж являются ионы $S_2O_3^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$. В кожной Ж обнаружены два ХС— $S_4O_6^{2-}$ и не идентифицирующийся ион с большим содержанием серы. В золе серы найдены ионы $S_5O_6^{2-}$, $S_6O_6^{2-}$, установлено наличие ионов с большим содержанием серы $S_7O_6^{2-}$, $S_8O_6^{2-}$, $S_9O_6^{2-}$ и $S_{10}O_6^{2-}$. Предположено, что анионы политионовых кислот могут образоваться в Ж не только при окислении ее содержащих серу составных частей и остатков в-в для удаления волосяного покрова кожи, но также в результате окисления и автоокисления SO_2, применяемого при произ-ве Ж. Приведены данные по содержанию (в молях) отдельных анионов, необходимому для одинаковой сенсибилизации равных кол-в негативной эмульсии с pH 8: $S_2O_3^{2-}$ — 1,6; $S_3O_6^{2-}$ — 25; $S_4O_6^{2-}$ — 35; $S_5O_6^{2-}$ — 2,5; $S_6O_6^{2-}$ — 1; гидрофильный золь серы — 7. Из цифр видно, что наиболее активными являются ионы $S_2O_3^{2-}$, $S_5O_6^{2-}$ и $S_6O_6^{2-}$. Н. С.

44739. **Влияние обработки желатины окисью магния и алюминия на свойства фотографических эмульсий.** Августинович К. А., Тр. Ленингр. ин-та киноинж., 1955, № 3, 188—192

Различная природа тормозящих примесей желатины доказывается проведением обработки желатины MgO и Al_2O_3, при которой из желатины удаляются лишь в-ва, тормозящие процесс образования и роста центров светочувствительности во втором созревании и не влияющие на скорость роста кристаллов AgBr в течение первого созревания. Т. Т.

44740. **Сравнительная оценка различных методов определения степени задубленности желатины.** Амелина К. С., Коновалова А. М., Тр. Ленингр. ин-та киноинж., 1955, № 3, 220—226

Сравниваются различные способы определения степени задубленности желатины: по методу капель, по т-ре плавления желатинового слоя, его набуханию, микротвердости, смачиваемости водой и прокрашиваемости р-рами красителей. Отмечается, что в оценке степени задубленности желатины различными способами не всегда имеется соответствие. При выборе методики оценки задубленности желатины в каждом отдельном случае рекомендуется учитывать назначение задубленного материала. Т. Т.

44741. **О сенсибилизации фотографических эмульсий иодистым калием.** Шор М. И., Вол Б. Г., Тр. Ленингр. ин-та киноинж., 1955, № 3, 179—187

Установлено, что при сенсибилизации AgBr-эмульсии иодистым калием распределение спектральной светочувствительности не изменяется. На ряде опытов показано наличие зависимости между сенсибилизацией эмульсии иодистым калием и хим. созреванием эмульсии. Высказана гипотеза о механизме этого вида сенсибилизации, предполагающая включение ионов иода в решетку AgBr-кристаллов, что делает ее менее устойчивой и активирует серебряные центры светочувствительности. Т. Т.

44742. **Взаимодействие фенилмеркаптотетразола с ионами серебра.** Павлова В. А., Фаерман Г. П., Тр. Ленингр. ин-та киноинж., 1955, № 3, 175—178

Показано, что фенилмеркаптотетразол (I) является к-той с константой диссоциации $K = 4{,}6 \cdot 10^{-4}$ и может определяться аналитически титрованием щелочью в присутствии красителя метилового красного или потенциометрически со стеклянным электродом, а также титрованием р-ром $AgNO_3$, с которым он образует трудно растворимый фенилтетразолмеркаптид серебра (I - Ag). Определены произведения растворимости (L) I - Ag при различных т-рах (при 25° L_{I-Ag} в 57 раз $< L_{AgBr}$). Показано, что при действии на кристаллы AgBr водн. р-ров I происходит вытеснение поверхностных ионов брома. Т. Т.

44743. **Влияние паров ртути на толстослойные фотоматериалы.** Николае (Influenţa vaporilor de mercur asupra emulsiilor fotografice groase. Nicolae Marieta), Studii şi cercetări de fiz., 1955, 6, № 2, 339—342 (рум.; рез. русс., франц.)

Исследовано влияние паров Hg на свойства толстослойных фотоматериалов. Установлено, что при воздействии в течение 10 дней паров Hg на пластинки, пропитанные радиоактивным р-ром, уменьшалось число следов α-частиц, что объяснено воздействием паров Hg на центры светочувствительности (десенсибилизация) или на центры скрытого изображения (фоторегрессия). С. Б.

44744. **Проявитель, его состав и свойства.** Фрёчнер (Entwickler — ihr Aufbau und ihre Eigenschaften. Frötschner W.), Photo-Techn. und Wirtsch., 1955, 6, № 5, 208—209 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Кратко изложены принципы составления фотографич. проявляющих р-ров. Описаны способы приготовления и свойства некоторых проявителей, выпускаемых различными фирмами. С. Б.

44745. **Некоторые вопросы многократного получения копий процессом диффузионного переноса.** Сиверс (Some problems in the production of multiple copies by the diffusion transfer process. Sievers A. J.), Photogr. Sci. and Techn., 1955, 2, № 2, 75—78 (англ.)

При получении позитивов (П) путем диффузионного переноса солей Ag негатив (Н) и принимающий слой смачивают проявляюще-фиксирующим р-ром и контактируют в течение 20 сек. с помощью прижимных валиков. Параллельными аргентометрич. и денситометрич. исследованиями Н (до и после процесса переноса) и получившегося П установлено, что на образование П в нормальных условиях расходуется лишь 14% Ag, имевшегося в Н. При получении двух П на их образование расходуется 26,8% Ag, а из Н удаляется 52,1% непроявленного серебра, т. е. 25,3% уходит в обрабатывающий р-р. Следовательно, наиболее важным фактором, лимитирующим возможность получения нескольких копий, является унос Ag в р-р, зависящий от конц-ии в нем р-рителя солей Ag (тиосульфата). Исследовано действие р-ров с нормальным содержанием тиосульфата (принято за 100%), а также с 85%-ным и 70%-ным его содержанием на характеристики Н и П. С уменьшением содержания тиосульфата характеристики Н не меняются, тогда как мак-

сим. плотность П возрастает, особенно для 3-й копии. Величина максим. плотности 3-й копии составляет при 100% тиосульфата 0,3, при 85% 0,55 и при 70% 0,68. Аргентометрич. анализ проявленного и полного содержания Ag в Н после каждого переноса дает следующее кол-во израсходованного на образование П и унос в р-р (в %) от доступного к переносу (непроявленного) серебра: 100% тиосульфата: 1-й П — 44; 2-й — 11,7; 3-й — 23,5; 85% — 42,7; 23,5; 5,7; 70% — 27,5; 25,?; 7,8. Таким образом, между кол-вом израсходованного при переносе Ag и оптич. плотностью получаемого П нет прямой зависимости. Снижение кол-ва тиосульфата в проявляюще-фиксирующем р-ре позволяет вследствие уменьшения уноса Ag в обрабатывающий р-р получать 3 копии при условии постепенного увеличения продолжительности контакта. Н. С.

44746. Прямоточное проявление массовых фильмокопий. Блюмберг И. Б., Иванова В. Г., Тр. Ленингр ин-та киноинж., 1955, № 3, 202—206

Однорастворный способ массового проявления фильмокопий заменен многорастворным прямоточным процессом (ПП), при котором проявитель перетекает через 3—4 проявочных бака, расположенных рядом в направлении движения пленки. Экспонированный светочувствительный слой начинает проявляться в свежем проявителе с невысокой конц-ией растворимого бромида и далее проявляется в условиях постепенного увеличения конц-ии продуктов р-ции и уменьшения конц-ии компонентов проявителя. Заканчивается проявление в истощенном р-ре, унос которого в промывную воду обусловливает миним. величину потерь. Способ обеспечивает получение изображения с бо́льшим числом деталей и миним. вуалью, а также приводит к экономии хим. материалов. Приведены рецепты черно-белого и цветного проявителей для ПП. Установлено, что методы расчета систем для ПП черно-белого проявления применимы к цветному прямоточному проявлению. Проведены исследования, позволившие упростить проявочные системы для ПП. Создан и опробован при обработке пленки в кюветах спец. рецепт проявителя для первой стадии ПП. Т. Т.

44747. Исследование процесса промывания черно-белой кинопленки. Блюмберг И. Б., Матисон Ф. С., Новацкая Т. А., Тр. Ленингр. ин-та киноинж., 1955, № 3, 197—201

Исследование эффективности различных способов промывания кинопленки показало, что 1) каскадный способ не пригоден вследствие его малой эффективности; 2) при способе с местной турбуляцией воды изменение линейной скорости (ЛС) струи на выходе из сопла от 100 до 400 *см/сек* незначительно сказывается на скорости промывания; допустимая конц-ия $Na_2S_2O_3$ в слое 0,5 *мг* на *м* кинопленки достигается при ЛС струи 150 *см/сек*; 3) при душевом способе промывания ЛС струи имеет существенное влияние, хорошие результаты получаются при ЛС 200 *см/сек*; 4) при местной турбуляции число сопел в системе должно быть $\geqslant 30$, а при душевом способе $\geqslant 50$; 5) наибольшая скорость промывания достигается при механич. разрушении пограничного слоя жидкости на поверхности пленки. Т. Т.

44748. Универсальная система цветной печати с европейских цветных негативов. Гордон (A universal system for colour printing from European colour negatives. Gordon H.), Brit. J. Photogr., 1955, **102**, № 4973, 440—443, 449 (англ.)

Описан способ получения цветных отпечатков на многослойных фотобумагах европейских фирм — агфаколор, феррaнияколор, гевaколор, пакoлор, синтаколор и телколор. Приведена характеристика коррекционных светофильтров различных фирм и даны указания по изменению экспозиции при пользовании светофильтрами различной плотности. Указан режим обработки фотобумаг и состав р-ров, рекомендуемых фирмами. Предложены универсальные р-ры для обработки всех типов фотобумаг. Проявитель: этилоксиэтил-*n*-фенилендиаминсульфат 4,5 *г*, поташ. 7,5 *г*, KBr 2,5 *г*, Na_2SO_3 безводн. 2 *г*, этилендиаминтетрауксусная к-та 1,5 *г*, K_3PO_4 10 *г*, гидроксиламин солянокислый 2 *г*, вода до 1 *л*; отбеливающе-фиксирующий р-р: соль Fe^{3+} и этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) 60 *г*, сода безводн. 5 *г*, KBr 30 *г*, $Na_2S_2O_3$ безводн. 150 *г*, Na лимоннокислый 30 *г*, KCNS 10 *г*, увитекс RS 3,5 *г*, вода до 1 *л*; pH р-ра $\approx 6,4$. 1 *л* р-ра достаточен для обработки ~ 140 отпечатков 9—12 *см*; р-р подлежит регенерации при достижении pH $\approx 6,6$. При необходимости I можно заменить смесью $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 3,5 *г*, этилендиаминтетрауксусной к-ты 40 *г* и Na_2CO_3 40 *г*. Приведены условия обработки фотобумаг в универсальных р-рах. В тех случаях, когда в рецептуре фирмы предусмотрены обработка в останавливающем р-ре, стабилизация цветного изображения или дубление слоя, эти операции сохраняются, причем используются р-ры, рекомендованные фирмами. С. Б.

44749. Спектрофотометрический метод определения красителей в гидротипном цветном изображении. Гороховский Ю. Н., Купчинская В. П., Тр. Ленингр. ин-та киноинж., 1955, № 3, 213—219

Описан спектрофотометрич. метод определения относительных величин оптической плотности или поверхностных конц-ий красителей в трех- и четырехкомпонентном гидротипном цветном изображении. Исследованы возможные источники ошибок в определении плотности красителей и установлены границы применимости метода в практической работе. Т. Т.

44750. Спектрозональная фотография. Иорданский А. Н., Тр. Центр. н.-и. ин-та геодезии, аэросъемки и картографии, 1955, № 107, 49—53

Описан способ двухзонального фотографирования в видимой и инфракрасной зонах спектра на двухслойной соответственно сенсибилизированной пленке с получением при цветном проявлении двух частичных совмещенных изображений в дополнительных цветах. Описывается строение спектрозональных негативных (СН-1 и СН-2) и позитивной (СП-1) пленок и указывается положение зон эффективной спектральной светочувствительности слоев. Приводится оптич. характеристика светофильтров, применяемых при съемке и позитивной печати. Отмечается возможность получения позитивного спектрозонального изображения на трехслойных цветных фотоматериалах — позитивной пленке и фотобумаге. Т. Т.

44751 П. Составы для флуоресцентных покрытий (Fluorescent coating compositions) [Photocolour Lab., Ltd]. Англ. пат. 721827, 12.01.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 22, 198 (англ.)]

Способный к задубливанию смолистый конденсат и флуоресцирующий краситель (I) растворяют в летучем органич. р-рителе, в котором диспергировано бесцветное твердое светорассеивающее в-во, нерастворимое в этом р-рителе. В общей смеси содержится $\leqslant 35$ вес. % смолы (II). I и II должны быть физически или химически связаны, что достигается нагреванием 1 вес. ч. I с 99 ч. II в летучем органич. р-рителе в течение 30 мин. при 75°. Из р-ра получают пленку, которую затем обрабатывают р-рителем, в котором растворяется I, но не растворяется II. С. Б.

44752 П. Состав защитного слоя фотомеханических материалов. Майнок (Photomechanical resist compositions. Minok L. M.) [Kodak Ltd]. Англ. пат.

713947, 18.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i418 (англ.)]

Патентуется светочувствительный состав (I) защитного слоя для фотомеханич. материалов. I содержит в р-ре в органич. р-рителе сложный эфир коричной к-ты и поливинилового спирта и в качестве в-ва, повышающего его светочувствительность, нитроарильное соединение (II), содержащее ядра C_6H_6 и $C_{10}H_8$, которые могут включать другие заместители, причем монозамещ. II не содержат NH_2-, OH- или CHO-группы в орто-положении к NO_2; все II не содержат COOH- и SO_3H-групп, а также NH_2- и OH-групп в орто-положении друг к другу. С. Б.

44753 П. Жидкие белковые покрытия (Liquid protein coatings) [Kodak (A/Asia) Pty. Ltd]. Австрал. пат. 163816, 21.07.55

Патентуется способ быстрого студенения слоев из водн. р-ров белка при нанесении на подложку, отличающийся тем, что в р-р белка вводят 0,25—50% (от веса белка) альдегида (формальдегид, глиоксаль или акролеин), наносят р-р в жидком состоянии на подложку и непосредственно после нанесения слоя подвергают его действию NH_3-газа. При этом наступает быстрое студенение слоя и исключается необходимость охлаждения. Запатентован также способ изготовления фотографич. бумаги. С. Б.

44754 П. Фотографические эмульсии, включающие кремнесодержащий сенсибилизатор. Г р е й (Photographic emulsions containing a silanic sensitizer. G r a y R u s s e l l H.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2694637, 16.11.54

Патентуется фотографич. галоидосеребряная эмульсия, в которую вводят на 2,5 моля галоидного серебра 0,5—370 *мг* Si-содержащего в-ва, имеющего, по крайней мере, одну кремневодородную связь. С. Б.

44755 П. Противоореольный слой фотографических пленок. К и м у р а (Halation-preventing layer of photographic film. K i m u r a S h i r o) [Fuji Photographic Films Co.] Япон. пат. 3083 (53), 1.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 13, 7466 (англ.)]

Для получения противоореольного слоя в 1 *л* 10%-ного водн. р-ра желатины вводят 7 *г* соединения (I), р-р наносят слоем на пленку и высушивают. А. Х.

44756 П. Новый материал для фотографии (Produits nouveaux pour la photographie) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1076452, 1076453, 27.10.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 3, 484 (франц.)]

Патентуется фотоматериал, в котором на одну сторону стеклянной подложки нанесена галоидосеребряная фотографич. эмульсия, а на другую — слой сополимера метакриловой к-ты и акрилонитрила (по пат. 1076452) или (по пат. 1076453) полимера метакриловой к-ты с диспергированным в нем противоореольным красителем. С. Б.

44757 П. Противоореольный слой для литографских печатных пластин из сложных эфиров целлюлозы. Н а д о, С т а р к (Antihalation layer for cellulose ester lithographic printing press. N a d e a u G a l e F., S t a r c k C l e m e n s B.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 495528, 25.08.53

Светочувствительный материал для литографских печатных пластин состоит из соединенных вместе двух листов полностью этерифицированного остатками органич. к-ты сложного эфира целлюлозы толщиной 0,08—0,13 *мм* и противоореольного окрашенного слоя, расположенного между внутренними поверхностями листов. На внешней поверхности одного из листов находится слой гидролизованного сложного эфира целлюлозы (I), равномерно сенсибилизированного к действию света соединением из класса в-в, окисляющих I на свету в присутствии восстанавливаемых солей Fe^{3+} и неспособных к прямому окислению I на свету в щел. среде. I может быть также сенсибилизирован к свету бихроматом, солью окиси железа, применяемой для окисления I, или железоаммонийной солью органич. кислоты. Л. К.

44758 П. Способ прямого получения позитивных фотографических изображений. В е й д е (Process for the direct production of positive photographic images. W e y d e E d i t h [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. США 2709135, 24.05.55

Патентуется способ прямого получения позитивных фотографич. изображений, в котором применяют светочувствительный галоидосеребряный слой (I) на бумажной подложке, нанесенный на другую подложку несветочувствительный водопроницаемый слой (II) из коллоида, содержащий р-ритель галоидного серебра, и отдельный тонкий слой (III) из водопроницаемого материала (напр., бумаги), имеющий вес. 15—30 *г/м²*. I экспонируют и проявляют путем погружения в щел. р-р, содержащий проявляющее в-во (оно может быть введено в I), после чего одну сторону III приводят в контакт с экспонированным I, а вторую-с II. При этом экспонированная часть I проявляется в негативное изображение объекта, в то время как часть неэкспонированного галоидного серебра растворяется продиффундировавшим в I из II через III р-рителем, переносится в III, где проявляется в позитивное изображение, после чего слои разделяют. С. Б.

44759 П. Способ получения фотографического изображения с помощью цветного проявления; фотографический материал, проявитель и подложка для проведения процесса; применение этого способа, в частности, при изготовлении растров для цветной фотографии (Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder durch farbenzeugende Entwicklung, photographisches Material, Entwickler und Trägermaterial zur Durchführung dieses Verfahrens und Anwendung dieses Verfahrens, insbesondere zur Herstellung von Rastern für die Farbphotographie) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Австр. пат. 179195, 26.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 9, 2120 (нем.)]

Патентуется способ получения фотографич. изображений с помощью цветного проявления, в частности, при изготовлении растров для цветной фотографии. Изображения из красителей получают путем физ. цветного проявления светочувствительного слоя при $pH < 7$ в проявителе, содержащем растворимое соединение Hg. Слабое металлич. изображение усиливают до требуемой оптич. плотности. Одновременно с ним при участии компоненты цветного проявления, которую вводят в слой из р-ра после экспонирования, образуется изображение из красителя. При многократном очувствлении, экспонировании и проявлении в слое могут быть последовательно получены изображения из различных красителей. Для этого омыленную с поверхности ацетилцеллюлозную пленку очувствляют купанием в водн. р-ре, содержащем (в%) 5 $HgCl_2$, 5 ферриаммонийоксалата и 2,5 NH_4-оксалата, удаляют избыточную жидкость и высушивают. Пленку экспонируют через негатив светом ртутной лампы, после чего погружают на несколько минут в дистилл. воду и обрабатывают 15 мин. водн. 0,2 н. р-ром NH_4OH, содержащим 0,1 вес.% тиоиндоксила и 0,4 вес. % $AgNO_3$, причем на местах, где расположено амальгамное изображение, образуется изображение из красителя. Пленку споласкивают водой, металлич. изображение удаляют обработкой в р-ре феррицианида калия и тиосульфата

натрия, после чего остается свободное от вуали позитивное изображение из красного красителя. Если вместо тиоиндоксила применяют индоксил, образуется синее изображение. Желтое изображение получают при цветном проявлении в течение 20 мин. в проявителе, содержащем (в %) 0,15 фенилгидразона амида глиоксиловой к-ты, 0,25 NaOH, 0,4 $AgNO_3$ и 0,4 н. NH_4OH.
С. Б.

44760 П. Новые сульфамидные соединения, способ их получения и применение их, в частности в фотографии. Салминен, Уейсбергер (Nouveaux composes amidiques sulfonés procédé pour leur préparation et leurs applications, notamment en photographie. Salminen Jlmari, Weissberger Arnold) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1080501, 9.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 645 (франц.)]

Патентуются реагирующие с продуктами окисления первичных ароматич. аминов с образованием красителя в-ва строения $(SO_3H)(R)(R')C - C(R^2)(R^3)$ — —CONH—Y, где R, R', R^2, R^3—H, алкил или арильная группа бензольного ряда или атомы неметаллов, необходимые для образования одноядерной арильной группы бензольного ряда; Y — радикал, содержащий группу, реагирующую с продуктами окисления первичных ароматич. аминов с образованием красителя, напр. фенольную оксигруппу, метиленовую (иногда замещ.) группу или группу пиразолона (5).
С. Б.

44761 П. Защитный состав для офсет-форм. Адамс (Offset-preventing compositions. Adams George M.) [The Visking Corp.]. Пат. США 2713307, 19.07.55

Патентуется водн. крахмально-бентонитный защитный состав для офсет-форм, содержащий глюконовую к-ту в качестве стабилизатора от разложения. Такой стабилизированный состав образуется при введении в воду сухой смеси крахмала, бентонита и глюконо-δ-лактона.
С. Б.

44762 П. Фототермографический состав. Сухов, Херш (Photothermographic composition. Suchow Lawrence, Hersh Seymour L.) [United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2700610, 25.01.55

Патентуется способ изготовления фототермографич. состава совместным осаждением оксалата Ag и оксалатов Hg, получаемых из смеси р-ра $AgNO_3$ и $Hg(NO_3)_2$ в присутствии HNO_3 прибавлением оксалата K.
К. М.

См. также: 44493, 13124Бх

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

44763. Окраска эфирного масла, полученного из цветов югославской ***Matricaria Chamomilla*** **L. Туцаков** (On the colour of essential oil from the flowers of yugoslav chamomile (*Matricaria Chamomilla* L.), Perfum. and Essent. Oil. Rec., 1955, **46**, № 12, 406—409 (англ.)

Изучались причины различной окраски эфирного масла (М), получаемого из цветов *Chamomillae vulgaris Flos* или *Matricarae Chamaomillae. Flos*. Отмечен сложный хим. состав цветов, которые содержат один активный лекарственный компонент и другой неактивный компонент. М из цветов обладает наиболее высокими целебными свойствами, когда оно имеет наиболее интенсивную синюю окраску. В растении найдены сиропообразный глюкозид неизвестного строения, алигенин и его глюкозид, метилумбеллиферон, свободный и связанный фитостерин, левулоза и другие в-ва. Их терапевтич. значение мало. Определение содержания М в цветах и азулена в М показало, что ни один из применяемых для этой цели обычных методов не дает удовлетворительных результатов. Предложено для определения М 10 *г* растения (сухого) заливать 1200 *мл* воды и отгонять, пока объем дистиллата не достигнет 1000 *мл*, после чего дистиллат обрабатывают петр. эфиром. Установлено, что в растении содержится М двух типов — первое выделяется немедленно, второе — только во время перегонки с паром. Отмечено усиление интенсивности синей окраски М при более длительной перегонке. Показано, что данные о почве и климате не дают объяснения относительно различной окраски М.
Т. Р.

44764. Цитрусовые масла. Хартман (Die Zitrusöle. Hartmann G.), Alkohol-Ind., 1955, **68**, № 17, 411—413 (нем.)

Отмечено некоторое преимущество получения масел из корок лимона, апельсина, мандарина, померанца прессованием перед методом дистилляции как по запаху, так и по выходу. Подчеркнуто, что обестерпененные масла ароматнее и сохраняются лучше натуральных масел. Рекомендуется хранить эти масла в хорошо укупоренных, светонепроницаемых, до верха заполненных сосудах, не содержащих меди.
Б. Р.

44765. Лиметта. Бургер (Die Limetta (Limett). Burger Alfons M.), Parfum und Kosmetik, 1954, **35**, № 3, 86—88 (нем.; рез. англ., франц.)

Дана ботанич. характеристика лиметты (*Citrus medica* L. разновидность *acida Brandis*). Описывается получение эфирного масла из плодов, приводятся его физ.-хим. константы.
С. В.

44766. Натуральные душистые вещества. Спрос на новые душистые вещества. Леруж (Natural flavourings. Effects of the demands for something new. Lerouge Pierre), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1955, **46**, № 12, 418—422 (англ.)

История получения эфирных масел. Перегонка с паром. Детерпенизация и ректификация полученных масел. Получение эфирных масел прессованием (цитрусовые масла). Получение экстрактовых масел экстракцией летучими р-рителями. Произ-во апельсинного, мандаринового, лимонного и бергамотного масел. Произ-во масла перечной мяты. Произ-во ванилина, кофе, какао. Произ-во эфирных масел во Франции. Спрос на новые источники растительного сырья.
Т. Р.

44767. Фракционированная дистилляция с водяным паром эфирных масел из плодов цитрусовых. Пильник (Fraktionierte Wasserdampfdestillation ätherischer Öle von Zitrusfrüchten. Pilnik W.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, **46**, № 3, 229—232 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовано качество эфирных масел из плодов цитрусовых. 150 *мл* масла перегоняют с 850 *мл* воды при слабом кипении. Дистилляцию заканчивают, когда прекращается отгонка масла. Для этого обычно достаточно 2 час. при переходе примерно половины жидкости в дистиллат. Каждую фракцию собирают 20 мин. и определяют содержание альдегидов и оптич. вращение. Для правильности анализов необходима полная перегонка масла, так как отдельные фракции содержат масло с различными константами.
Н. Ф.

44768. Продукты животного происхождения — мускус и амбра, их химия и физиологическое действие. Олофф (Drogen aus dem Tierreich, insbesondere Moschus und Ambra, ihre Chemie und ihre physiologische Wirkung. Ohloff G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 8, 591—595 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны мускусные препараты животного происхождения: мускус, амбра, цибет, бобровая струя. Обсуждаются результаты исследования и синтетич. получения гомологов и аналогов составных компонентов мускусных препаратов. Из продуктов растительного про-

исхождения описан амбреттолид, выделенный из масла мускатных зерен (*Alibiskus abelmoschus* L.), и тибетолид — из масла корней ангелика (*Archangelica officinalis* Hoffm.). Сделана попытка объяснить физиологию запаха. Указано на возможность использования мускусных препаратов в фармакологии. Е. Ш.

44769. Запах мускуса в парфюмерии. Корнон (L'odeur de musc en parfumerie. Cornon René), Parfum. mod., 1955, **47**, № 45, 84—86 (франц.)
Дано описание натурального мускуса, его получение, применение и значение для парфюмерии. Указаны синтетич. продукты с запахом мускуса. Е. К.

44770. Простые цветочные отдушки. Маурер (Simple floral perfumes. Maurer E. S.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1953, **4**, № 3, 179—200; Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1954, **64**, № 2, 103—108, 110, 113, 115, 117 (англ.)

44771. Преимущества и неудобства применения аэрозолей в парфюмерии. Горохов (Les avantages et les inconvénients de l'emploi des aérosols en parfumerie. Gorokhoff E.), Inds parfum., 1955, **10**, № 6, 227—228 (франц.); Export. Rev. Brit. Drug and Chem. Ind, 1955, **16**, № 186, 48 (англ.)
Описаны аэрозоли, применяющиеся в американской парфюмерии как ароматизирующие средства вместо духов и одеколонов. Аэрозоли употребляются для очистки и дезинфекции воздуха, для испарения душистых в-в с кожи и волос (бриллиантин) и для пенообразующих средств. Перечисляются преимущества и неудобства употребления аэрозолей по сравнению с духами и одеколонами. Е. К.

44772. Требования к отдушкам для аэрозолей. Ди-Чакомо (Formulating fragrance for aerosols. DiCiacomo Victor), Amer. Perfumer and Essent. Oil. Rev., 1955, **65**, № 4, 29—31 (англ.)
Обсуждается растворимость отдушек в пропилене, их совместимость с другими ингредиентами, раздражающее действие. Указано, что если при хранении в течение 6 мес. аэрозоли не прогоркают, можно считать, что они будут устойчивы и при более длительном хранении. Г. М.

44773. Имитация запаха вишни. Джейкобс (Imitation cherry flavor. Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1955, **66**, № 3, 52—54 (англ.)
Для имитации запаха вишни употребляют от 20 до 30 различных компонентов. Кроме бензальдегида, наиболее часто рекомендуются: этилацетат, изоамилформиат, этилбензоат, этилэнантат, изоамилбутират, этилпеларгонат, изоамиловый спирт, эвгенол, коричный альдегид, бензилбензоат, ванилин, цитраль, каприловый альдегид и бромелия. Т. Р.

44774. Новые продукты и запах. Сфирас (Die neuen Erzeugnisse und der Duft. Sfiras J.), Parfum. und Kosmetik, 1955, **36**, № 3, 111—112, 115 (нем.; рез. англ., франц.)
Дан анализ ряда новых продуктов и ранее полученных душистых в-в с точки зрения зависимости между строением в-ва и его запахом. Автор делает вывод об отсутствии какой-либо связи между строением и запахом веществ. Н. Ф.

44775. К вопросу образования осадка в одеколонах и духах. Демидова Е. Д., Лесюис А. А., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 8, 23—24
Указано, что осадки, получаемые при фильтровании духов и одеколонов, содержат фосфатидные комплексы: в одеколоне «Кармен» 2—3%, в «Шипре» — 2% и т. д. Обнаружено наличие фосфатидов в компонентах, входящих в состав духов и одеколонов: в некоторых маслах (кориандровом, гераниевом, гвоздичном, иланг-иланговом) и в настоях, приготовленных на растительном сырье. Удалить фосфатиды (даже следы) можно охлаждением эфирных масел и настоев до 1—5° с последующим фильтрованием их при той же температуре. Б. Р.

44776. Действие применяющихся в парфюмерии химических веществ на эмульгированные продукты. Пикталл (The effect of perfumery chemicals on emulsified products. Pickthall Jack), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 1, 69—75 (англ.); Prakt. Chem., 1955, **6**, № 1, 13—15; № 2, 36—40 (нем.)
Изучалось влияние хим. в-в, применяющихся в парфюмерии, на свойства эмульсий. Вязкость некоторых водн. р-ров анионных и неионных поверхностноактивных в-в увеличивается при введении парфюмерных добавок. Напр., небольшие кол-ва терпинеола пептизируют дисперсию и разрушают гелеобразную структуру бромида триметилцетиламмония, цитронеллол значительно увеличивает вязкость олеата Na и т. д. Исследованные эмульсии были составлены (в %) из шерстяного воска (0,15—0,8), цетилового спирта (0,5—1,0), продукта конденсации окиси этилена с цетиловым спиртом (1,0), минер. масла (10,0) и дистилл. воды (88,0). Наилучшим балансом обладали две эмульсии, содержащие 0,3 и 0,5% шерстяного воска и соответственно 0,7 и 0,5% цетилового спирта: их устойчивость не изменялась при действии терпинеола, молочной к-ты, диэтилфталата, бензилового спирта и эвгенола. М. К.

44777. Косметические эмульсии. Малер (Emulsions cosmétiques. Mahler E.), Parfum. mod., 1955, **47**, № 47, 70—76 (франц.)
Предложена классификация различных твердых и жидких продуктов, в том числе применяемых в косметике, по их консистенции и физ. свойствам (твердость, упругость, хрупкость, вязкость, релаксация, тиксотропия). Пользуясь этой классификацией, можно проследить и обозначить все стадии процесса приготовления эмульсии или эмульсоида. В. К.

44778. Замечания к работе, обсуждающей систему пчелиный воск — бура. Пикталл (Comments on the foregoing paper and on the beeswax/borax system generally. Pickthall Jack), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1954, **27**, № 12, 1270—1271 (англ.)
Приведены критич. замечания к работе, посвященной изучению влияния фазовых объемов на тип эмульсии (РЖХим, 1955, 10582). Кремы, содержащие пчелиный воск — буру, обладают рядом особенностей, вследствие которых обычные методы определения типа эмульсии могут приводить к ошибочным результатам. М. К.

44779. Водорастворимые эфирные масла. Новак (Das «Wasserlöslichmachen» von Parfümölen. Nowak Gustav A.), Parfüm. and Kosmetik, 1955, **36**, № 11, 552, 554—556 (нем.; рез. англ., франц.)
Отмечено, что водн. р-ры парфюмерных масел необходимы для приготовления лосьонов, для р-ров, применяемых для холодного перманента, и для масел, применяемых в ваннах. Лосьоны с низкой конц-ией спирта получают при применении бутил- или пропиленгликолей или при применении дистилл. воды. Хорошие результаты дает применение поверхностноактивных в-в и полиоксиэтиленсорбитанмонолаурата (красно-желтая маслянистая жидкость с вязкостью 250—400 *спуаз* при 25°, растворим в воде, спирте, толуоле и в масле земляного ореха; не растворим в вазелиновом масле; с парафином диспергируется). Приведены рецепты лосьонов с низким содержанием спирта. Т. Р.

44780 П. Получение ароматических веществ. Дайкстра, Де-Феличе (Process for obtaining volatile flavors. Dykstra Kenneth G., De

Felice Dommenic). Пат. США 2641550, 9.06.53

Процесс получения летучих ароматич. в-в и конц. эссенций из плодов, овощей, пряностей, цветов и проч. состоит в отгонке летучих составных частей из ароматич. сырья в таких условиях, которые исключают возможность ухудшения качества ароматич. в-в. Конденсацию и удаление основной части паров воды производят при т-ре $>0°$. Конденсацию менее летучих ароматич. в-в производят при т-ре от 0° до —70°, и конденсацию более летучих в-в, имеющих натуральный запах свежего сырья, производят при $<-90°$. Т. С.

44781 П. Защитный крем для кожи. Моргулис (Skin protective substance. Morgulis Sergius). Пат. США 2698824, 4.01.55

Крем для защиты кожи от раздражающих в-в содержит смесь (в вес. ч.) 10—20 нитроцеллюлозы, 6—16 полисилоксана и 50—80 безвредного (напр., касторового) масла, совместимого с нитроцеллюлозой. Для получения крема 1 вес. ч. этой смеси диспергируют в 2—4 вес. ч. основы, представляющей собой эмульсию типа «масло в воде». В качестве полисилоксанов могут использоваться полидиметил-, полидиэтил- и полиметилфенилсилоксаны, а также смешанные кремнийорганич. полимеры, содержащие метильные, этильные, амильные и фенильные радикалы в любом сочетании. Напр., 76 вес. ч. касторового масла смешивают с 8 вес. ч. полидиметилсилоксановой смазки ДС-4, содержащей колл. SiO_2. К смеси добавляют ~16 вес. ч. нитроцеллюлозы в виде 15%-ного р-ра в смеси спирта и эфира (1 : 3), перемешивают, нагревают до полного удаления р-рителя и высушивают при 110° до постоянного веса. 1 вес. ч. полученной пасты смешивают с 3 вес. ч. основы, образующейся при эмульгировании смеси, содержащей (в вес. ч.) 25 стеариновой к-ты, 10 спермацета и 65 воды, в которой растворено 1,5 ч. 2-амино-2-метил-1,3-пропандиола. А. Ж.

44782 П. Средство для чистки зубов. Булан (Dentifrice. Boulant P.). Франц. пат. 1063772, 06.05.54 [Inds parfum., 1955, **10**, № 7, 278 (франц.)]

Средство для чистки зубов заключается в твердую оболочку (из такого типа продуктов, которые служат для обмазки драже), дно этой оболочки быстро разбивается на части при контакте со слюной. Е. К.

44783 П. Усовершенствования зубных паст (Perfectionnements aux pâtes dentifrices) [Soc. Ommi-Maghreb]. Франц. пат. 1070396, 23.07.54 [Inds. parfum., 1955, **10**, № 7, 278 (франц.)]

Патентуется зубная паста, состоящая из геля альгината Na, в котором содержится некоторое кол-во распыленной колл. соли кремния в дисперсном состоянии, и других обычных ингредиентов (наполнитель, глицерин, отдушка и т. д.). Е. К.

44784 П. Лак для ногтей и способ его получения. Бодкру (Finger nail enamel compositions and production thereof. Baudecroux P.). Англ. пат. 730095, 18.05.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2657, 1534 (англ.)]

Патентуемые нитроцеллюлозные покрытия для ногтей отличаются более слабым запахом р-рителя, отсутствием камфоры и белесоватости пленки и добавкой ароматич. отдушек и пластификаторов. Большинство композиций состоит из парфюмерных эссенций и масел, являющихся в то же время пластификаторами. Новым компонентом для нитроцеллюлозных лаков является этиловый эфир ортомуравьиной к-ты. Время высыхания лака при применении этилового спирта в качестве основного р-рителя составляет в среднем 5/8 мин. М. В.

44785 П. Окраска волос (Procédé pour la tension des poils et cheveux et préparation pour la mise en oeuvre de ce procédé) [Lab. et Techniques. Modernes (Soc. á r. l.)]. Франц. пат. 1052622, 26.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 2, 473 (нем.)]

Средства для окраски волос, применяемые в твердой, жидкой или пастообразной форме, состоят, в основном, из красителя, восстановленного в-вом соответствующей полярности, и катион- или анионактивных в-в (напр., сульфированных жирных спиртов). При добавлении в-ва с противоположной полярностью происходит отбеливание, и вследствие разложения восстановителя — окрашивание волос. Если смесь содержит окислительный краситель, то прибавляемые ионактивные в-ва должны иметь окислительные свойства или замешиваться с окислителями. Напр., для получения каштановой окраски волос 2,4 *г* *n*-толуилендиамина, 0,5 *г* аминофенола, 1,5 *г* резорцина замешивают в пасту с аммиаком, кипятят с дистилл. водой, охлаждают, фильтруют и к фильтрату добавляют 0,4 *г* гидросульфита Na, 5 *г* NH_4OH и ионактивные вещества. О. С.

44786 П. Способ получения пантотенового альдегида и его ацеталей. Опферман (Verfahren zur Herstellung von Pantothenaldehyd und dessen Acetalen. Opfermann Adolf Christian Josefs). Пат. ГДР 8548, 8.11.54

Пантотеновый альдегид (I) или его ацетали получают р-цией α-окси-β,β-диметил-γ-оксибутирамида (II) с акролеином (III) или его ацеталями, целесообразно в р-рителе (напр., абс. C_2H_5OH или CH_3OH). II получают обработкой α-окси-β,β-диметилбутиролактона сухим NH_3 в отсутствии р-рителя при охлаждении (0°). I так же, как и пантотеновую к-ту, применяют в качестве средства для роста волос. 73,5 *г* II растворяют в 250 *мл* абс. спирта и смешивают с р-ром 28 *г* III в 25 *мл* абс. спирта, размешивают 3 часа при 35—40° и перегонкой в вакууме выделяют I, выход 80%, т. кип. 135—140°/1 *мм*. При применении вместо III его диметил- или диэтилацеталей получают соответствующие ацетали I; диметилацеталь I, выход 60%, т. кип. 155—160°/10 *мм*. В. У.

44787 П. Продукты, облегчающие ассимиляцию функциональных питательных веществ эпидермисом, волосами и ногтями (Produits facilitant l'assimilation des substances nutritives fonctionnelles par l'epiderme, les poils et les ongles) [Laboratories du Dr. Roja]. Франц. пат. 1043661, 10.11.53 [Ind. parfum., 1954, **9**, № 2, 67 (франц.)]

Продукты представляют собой катионактивные в-ва общей ф-лы $XRNR^1(R'')_2$, $RCONHCH_2CH_2NXR^1R''R'''$ или $RNXR^1R''CH_2CH_2OH$, где R — высший алкил или оксиалкил, R', R'' и R''' — алкилы с 1—4 атомами C, а X — галоид или другой анион. Продукты можно при желании смешивать с амино-, оксиамино- или тиоаминокислотами и их сложными эфирами, продуктами конденсации или присоединения, солями и т. п. Я. К.

См. также: 43278, 43279, 43283, 43284, 44531, 44655, 44656, 44663, 45459, 45707; 13665Бх

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

44788. Производственные исследования и техническая разработка задач, стоящих перед резиновой промышленностью и промышленностью пластмасс. Цвиккер (Industrial research and development techniques. Zwicker B. M. G.), Rubber World, 1955, **132**, № 6, 745—752, 757 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв. В. К.

44789. Высокополимеры и химикалии для резиновой, пластмассовой и текстильной промышленности.

Гофман (Bayer high polymers and chemicals for rubber, plastics, textile industries. Hofmann N. W.), Rubber and Plast. Age, 1955, **36**, № 10, 588—589 (англ.)

Краткий обзор физ.-хим. и технологич. свойств различных марок «Буна N», полисиликонов, полиуретанов, поликонденсированных сложных эфиров, искусств. волокон, ускорителей вулканизации, противоокислителей, пластификаторов и красителей фирмы «Farbenfabriken Bayer A.-G». В. К.

44790. Получение ненасыщенных высокомолекулярных соединений, содержащих карбоксильные группы. Павлов С. А., Баданина А. И., Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1955, сб. 5, 64—76

Разработан метод омыления бутадиенакрилнитрильного каучука водно-спирт. р-ром щелочи без изменения кол-ва двойных связей. В зависимости от условий р-ции получается продукт с различной степенью омыления нитрильных групп и с разными свойствами. Кипячением с 30%-ным р-ром NaOH в течение 60 час. получен продукт почти полного омыления, представляющий собой после промывки в проточной воде (20—26 час.) и сушки на воздухе жесткий непрозрачный материал, который при увлажнении или добавлении на вальцах пластификатора, напр. глицерина, образует пленку и легко каландруется. Характер течения р-ции омыления и данные анализа полученного продукта указывают на неодинаковую реакционную способность нитрильных групп в каучуке, что может быть объяснено различным положением этих групп в полимере. Ориентировочно рассчитаны кол-во и степень омыления нитрильных групп в каучуке и установлены эмпирич. ф-лы различных продуктов его омыления. Ю. З.

44791. Полимеры и сополимеры изобутилена. Барони (Polimeri e copolimeri dell isobutene. Baroni A.), Mater plastiche, 1955, **21**, № 2, 77—80 (итал.)

Обзор способов получения и свойств полиизобутилена и бутилкаучука. Библ. 19 назв. Л. П.

44792. Оценка каучукоподобных полимеров диенового типа. Устойчивость к действию масел и растворителей и эластичность при низких температурах. Фелдон, Хаммел, Лондри (Evaluation of diene-type elastomers. Oil and solvent resistance and low temperature flexibility. Feldon M., Hammel D. R., Laundrie R. W.), Industr. and Eng Chem., 1954, **46**, № 10, 2248—2260 (англ.)

С целью нахождения каучукоподобных полимеров (П) с максим. морозо- и бензомаслостойкостью испытывались дополнительно к исследованным ранее (РЖХим, 1955, 47451): большое число новых П, в том числе эмульсионные сополимеры (с различными относительными кол-вами мономеров) бутадиена (I) со стиролом (II) и метилизопропенилкетоном (III), I с III, I с дихлорбутадиеном, I с бензалацетофеноном, I с трихлорэтиленом, I с монохлордифторэтиленом, I с дихлордифторэтиленом, I с изобутилметакрилатом, I с 2-этоксиэтилакрилатом (IV), I с IV и акрилнитрилом (V), I с IV и III, I с IV, V и винилиденхлоридом (VI), I с II и V, I с II и винилпиридином, I с V и *н*-бутилакрилатом, I с V и *н*-октилакрилатом, I с VI и V, I с VI и винилхлоридом, I с VI и метилакрилатом, I с хлоропреном и V, I с III и V, а также алфиновые П I и сополимеры I с II с маслами и без них. Все они вулканизовались до оптимума и испытывались в виде сажевых резин (с содержанием 30—50% сажи) на физ.-мех. показатели, морозостойкость и степень набухания в маслах и р-рителях. Наилучшее сочетание этих показателей обнаружил алфиновый П I, но его технологич. свойства были неудовлетворительными. Остальные П по комплексу указанных свойств не имели преимуществ перед стандартным бутадиенакрилнитрильным каучуком Паракрил 18—80. А. Л.

44793. Силиконовый каучук с повышенным сопротивлением раздиру. Эрби (Tear-resistant silicone rubber. Irby George S., Jr), Mater. and Methods, 1955, **42**, № 1, 106—107 (англ.)

Силиконовые каучуки, усиленные тетрафторэтиленовыми смолами (тефлон), показывают увеличение сопротивления раздиру в 3—4 раза при одновременном улучшении маслостойкости. Усиленный каучук представляет собой жесткий продукт, не поддающийся шприцеванию, формующийся под давлением. Используется в качестве маслостойких прокладок и изоляции, для покрытия внутренней части нагревательных и антиобледенительных каналов и тормозных уплотнителей гражданских и военных самолетов, а также в уплотнителях для хим. аппаратуры. Приведены рецепты смесей. В. К.

44794. К исследованию наполнителей каучука титрованием. Ружичка (Zur titrimetrischen Untersuchung on Kautschukfüllstoffen. Ruziczka Walther), Prakt. Chem., 1955, **6**, № 8, 199 (нем.)

Обзор методик определения иодного числа саж и других наполнителей. Иодное число и связанное с ним кислотное число могут характеризовать ненасыщенность поверхности наполнителей. М. М.

44795. Изменения сажевых структур в резинах под влиянием многократных деформаций и нагревания. Догадкин Б. А., Печковская К. А., Сб. «Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости». Л., Госхимиздат, 1955, 53—67

В резинах, содержащих активные сажи, образуются сажевые структуры, развитие которых и изменение в процессе утомления можно оценить по электрич. сопротивлению ρ в постоянном токе. Если сажевые частички в структуре связаны непосредственно (образованы связи сажа — сажа), сила тока описывается ур-нием $I = cv$ (1), где v — напряжение, c — постоянная. В других случаях $I = cv^n$, где $n > 1$. Зависимость ρ от т-ры выражается: $\rho_t = \rho_0 e^{\alpha t}$, где t — т-ра, $\alpha > 0$, если повышение t приводит к разрушению сажевой структуры, и < 0 в противном случае. Исследовались ρ, n, α и отношение n_0/n, где n_0 — показатель в ур-нии (1) для резины в исходном состоянии, причем приближение n к 1 после воздействия напряжения или т-ры показывает, что прочность связей сажа — сажа выше прочности связей сажа — каучук. При многократных деформациях и нагревании постепенно разрушаются более слабые связи, в оставшейся структуре возрастает доля более прочных связей. В случае активных саж связи сажа — сажа прочнее связей сажа — каучук, в случае печных саж связи обоих типов обладают примерно одинаковой прочностью, в случае полуактивных саж связи сажа — сажа менее прочны, чем связи сажа — каучук. А. Л.

44796. О разложении динитрозопентаметилентетрамина. Икута, Нисимото (ДРТ(ジニトロソペンタメチレンテトラミン)の分解について・生田庄太郎，西本明純)，日本ゴム協會誌， Нихон гому кекайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, **28**, № 5, 270—281 (япон.; рез. англ.)

Динитрозопентаметилентетрамин (I) пригоден как порообразователь для пористых резин, разлагается при 206° в присутствии других, особенно кислых в-в, разложение может происходить при 60—180°. Влияние салициловой, виннокаменной, бензойной, борной, жирных к-т, фталевого ангидрида и т. п. на разложение I пропорционально константе диссоциации. Изучено также влияние на разложение I мочевины, ди-

этиленгликоля, ускорителей вулканизации и наполнителей. Получающиеся с I пористые резины имеют желтую окраску и обладают запахом. Последний может быть устранен. При обращении с I следует иметь в виду его огнеопасность. М. М.

44797. Вулканизационные свойства селена. Василев (Вулканизационни свойства на селена. Василев Ат.), Лека промишленост, 1955, **4**, № 9, 26—29 (болг.)

При т-ре вулканизации 150° Se связывается с каучуком в очень малых кол-вах и дает мягкие вулканизаты с очень низкими физ.-мех. показателями, в комбинации же с 0,5% S получаются вулканизаты с хорошими физ.-мех. показателями, Se при этом играет роль ускорителя. При применении органич. ускорителей без S (каптакса, тиурама, альтакса) Se увеличивает теплостойкость вулканизатов. В эбонитовых смесях введение Se дает возможность резко снизить содержание S (при содержании 2% Se с 45% до 30%) и полностью исключить органич. ускорители, чем значительно устраняется опасность преждевременной вулканизации. При вулканизации эбонитовых смесей Se не дает нежелательных газообразных продуктов распада, образующихся обычно при применении органич. ускорителей, сохраняя функции ускорителя до конца процесса вулканизации. Возможно применение Se при вулканизации в виде шлама, получаемого в качестве побочного продукта при произ-ве H_2SO_4 (содержание Se 58%) с последующей промывкой, сушкой и измельчением. М. А.

44798. Новые вулканизующие агенты. Стивенс (New vulcanisation agents. Stevens W. H.), Rubber and Plast. Age, 1955, **35**, № 12, 749, 751 (англ.)

VA-7 — новый агент вулканизации — полисульфид жирного ряда с подвижными атомами S. Хорошо растворяется в каучуке. Вулканизаты не содержат свободной S, обладают повышенным сопротивлением старению. В. К.

44799. Определение свободной серы в эбоните. Уинн-Эванс (Determination of free sulphur in hard rubber. Wynne-Evans C.), Trans. and Proc. Instn. Rubber Ind., 1955, **31**, № 4, 126—132 (англ.)

Быстрый (~3 час.) и точный метод основан на экстракции р-ром Na_2SO_3 с последующим титрованием иодом. Исследовано влияние размера частиц измельченной навески, продолжительности экстракции и конц-ии р-ра Na_2SO_3; приведена подробная методика. Ю. Д.

44800. Защита каучука от старения с помощью дезактиваторов. Жиже, Ле-Бра (Alterungsschutz des Kautschuks durch Desaktivator-Wirkung. Giger G., Le Bras J.), Kautschuk und Gummi, 1955, **8**, № 8, WT203—WT208 (нем.)

Обзор. Дезактиваторы (Д) — в-ва, замедляющие старение, но не являющиеся противоокислителями и действующие по другому, еще не ясному механизму. В их присутствии O_2 поглощается каучуком, но почти не оказывает разрушающего действия. Повидимому, Д дезактивируют образующиеся перекиси. В качестве Д применяются меркаптобензимидазол и его Zn-соль. Ведутся систематич. исследования зависимости между хим. строением Д и их действием, синтезируются новые Д. Для лучшей защиты от старения рекомендуется совместное использование Д и противоокислителей. Библ. 24 назв. М. М.

44801. «Конкуренция волокон». Иллингуэрт («The battle of the fibres». Illingworth J. W.), Rubber and Plast. Age, 1955, **36**, № 5, 303—304 (англ.)

Сравнительный обзор свойств вискозы и синтетич. волокон, применяемых или намечающихся к применению в резиновой пром-сти. В. К.

44802. Пропитка латексом и горячая вытяжка шинного корда, в частности найлонового. Лицлер (The latexing and hot-stretching of tire-cord fabrics with special emphasis on nylon. Litzler C. A.), Trans. ASME, 1955, **77**, № 4, 413—422 (англ.)

Шинный корд, особенно корд из найлона, для уменьшения удлинения и улучшения качества шины подвергается после пропитки вытяжке при повышенной т-ре. Процесс вытяжки совмещается с сушкой пропитанной ткани. Основными параметрами процесса являются т-ра, натяжение и продолжительность, величина которых строго регулируется и поддерживается постоянной. Вытяжка хлопкового и вискозного корда по сравнению с вытяжкой найлонового корда проводится при более низкой т-ре и натяжении, но более длительное время. Для пропитки найлонового корда применяется винилпиридиновый латекс. Пропиточный водн. р-р (конц-ией 12—15%) содержит ~ 17% резорцинформальдегидной смолы и ~83% пиридинового латекса. Привес на волокне составляет 6—8%, величина его зависит от натяжения и характера отделки корда, прямой зависимости между величиной привеса и продолжительностью пребывания корда в пропиточной ванне нет. После горячей вытяжки ткань необходимо быстро охладить до 65°. Удлинение обработанного корда составляет 14—18%, вытяжка 15—25%. Приведены схемы пропиточных устройств и машин горячей вытяжки, расход мощности при пропитке и горячем вытягивании, характеристики хлопкового, вискозного и найлонового корда (номер волокна, число сложений, крутка, плотность по основе и утку) и показатели их механич. свойств. А. Р.

44803. Разнообразное применение ячеистой резины как конструктивного материала. Спрейг, Серек (Cellular rubber shows versatility as an engineering material. Sprague G. R., Sereque A. F.), Mech. Engng, 1954, **76**, № 2, 147—151 (англ.)

Обзор свойств и применения губчатых и микропористых резин, эбонита и поливинилхлорида. М. Х.

44804. К технологии порокрепа. I. Меринг (Zur Technologie des Porokrepps. I. Mehring R.), Plaste und Kautschuk, 1955, **2**, № 8, 184—186 (нем.)

Порокреп (П) — материал, на основе НК или СК для пористых подошв и клиновидных каблуков, со значительным кол-вом замкнутых пор (диам. 0,1—0,2 *мм*), уд. весом 0,5—0,7, твердостью 35—45, эластичностью по отскоку 50—60%. Для вулканизации П применяют 2 метода: 1) метод роста (расширение заготовки в прессформе со свободным пространством) и 2) метод запрессовок (заготовка занимает весь внутренний объем прессформы), при котором расширение, начинаясь в прессформе, заканчивается после выемки из нее. Второй метод требует менее тщательной подготовки заготовок, чем первый. Газообразование и вулканизация (В), протекающие одновременно, зависят от т-ры, давления, разложения порообразователей и подготовки смеси до В. На величину уд. веса сильно влияет пластичность смеси. Время В сказывается, главным образом, на сопротивление раздиру и на длительность протекания усадки (до нескольких дней). Твердость П зависит от уд. веса, пористой структуры, рецептуры и степени В. Ускорители вводятся в сравнительно большом кол-ве. Излишек порообразователей и недостаточное кол-во ускорителей вызывают необходимость высокого давления при втором методе, в противном случае размеры не соответствуют заданным. П из НК со светлыми наполнителями обладает хорошим сопротивлением истиранию; частичная замена НК высокостирольными каучуками позволяет, при сохранении этого свойства, снизить уд. вес. Недостаточно разработана техника крепления П. М. М.

44805. **Замечания к определению твердости по Шору. Шпет** (Bemerkungen zur Shore-Härte. Späth W.), Gummi und Asbest, 1955, **8**, № 8, 418, 420, 422, 424—425 (нем.)

Определение твердости вулканизатов по Шору широко распространено среди резинщиков и потребителей резиновых изделий в автомобильной и авиационной пром-сти, хотя и не имеет физич. обоснования и не отображает действительного поведения материала, напр., при различных т-рах, особенно пониженных. Величина расхождений зависит от природы каучука и типа наполнителей. Приведен ряд примеров, показывающих границы возможного применения твердомера Шора. А. Л.

44806 П. **Латексные смеси. Лоу, Батлер, Кокбейн** (Compositions de latex de caoutchouc. Lowe Arnold J., Butler Donald, Cockbain Ernest G.) [Oxirane Ltd]. Франц. пат. 1076434, 26.10.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 7, 671 (франц.)

Для термосенсибилизации натурального латекса, или его смеси с небольшим кол-вом синтетического, применяют в-ва с формулой $R(OC_2H_4)_x(OC_3H_6)_yOR'$, где R и R' — одинаковые или различные группы и могут представлять собой H, алкил, арил, алкенил или ацил. М. Л.

44807 П. **Усовершенствование устройства для получения вспененного латекса. Олдерфер** (Perfectionnements aux dispositifs de fabrication du latex spongeux. Alderfer S. W.). Франц. пат. 1083727, 12.01.55, [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 7, 670 (франц.)]

Взбивающее устройство для вспенивания латекса дает возможность непрерывно прибавлять дозированные кол-ва латексной смеси, воздуха, коагулирующего агента и ZnO. М. Л.

44808 П. **Способ изготовления резиновых нитей** (Verfahren zum Herstellen von Kautschukfäden) [Georg Börner, Kautschukwerk]. Пат. ФРГ 876908, 18.05.53 [Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 1, 33 (нем.)]

Резиновые нити получают из натурального или синтетич. термосенсибилизированного латекса нанесением его на обогреваемый барабан, снабженный канавками. На части поверхности барабана канавки закрываются прижимной лентой. Часть поверхности барабана, на которую наносится латекс, нагревается; участок поверхности, с которого снимаются нити, охлаждается ниже т-ры коагуляции латекса. М. М.

44809 П. **Способ и приспособление для передвижения большого числа тонких резиновых нитей или подобных изделий. Джеймс, Смит** (Verfahren und Vorrichtung zum Befördern einer Mehrzahl feiner Kautschukfäden od. dgl. James Robert Gilbert, Smith Sydney Frederick) [International Latex Processes Ltd]. Пат. ФРГ 881576, 29.06.53 [Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 1, 33 (нем.)]

Латекс поступает в коагулирующую ванну через вертикально расположенные фильеры, и образовавшиеся нити тянутся двумя натяжными валиками, на которых нанесены канавки. Главный валик расположен перед нижним. Нити ведутся валиками таким образом, что две или больше нитей из одной или нескольких групп нитей поступают на меняющиеся канавки нижнего валика, прежде чем они попадут на канавки главного валика. Остальные нити группы (или нескольких групп) нитей из коагулирующего р-ра непосредственно поступают на свободные канавки главного валика. М. М.

44810 П. **Получение водонепроницаемой ткани для дождевиков. Ратгебер** (Verfahren zur Herstellung eines wasserdichten Stoffes, insbesondere für Regenbekleidung. Rathgeber Peter) [Karl Rathgeber Fabrik orthopädischer Fußmittel]. Пат. ФРГ 927829, 16.05.55

Водонепроницаемый тонкопористый материал получают из вспененной или частично вспененной водн. дисперсии каучука, содержащей, кроме обычных добавок, ~20% омыленного воска или аналогичной смеси высших жирных к-т и спиртов. См. пат. ФРГ 903741 (РЖХим, 1956, 20714). М. М.

44811 П. **Непрерывное осаждение хлорированного каучука. Фрейвел** (Continuous precipitation of chlorinated rubber. Fravel William H. F.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2716669, 30.08.55

Раствор хлорированного каучука непрерывно поступает в первую зону с горячей водой, т-ра которой поддерживается не более чем на 10° выше т-ры кипения р-рителя. Хлорированный каучук осаждают и испаряют часть р-рителя; консистенцию получающейся взвеси поддерживают почти постоянной в пределах 1—20 вес.%. Взвесь хлорированного каучука в воде поступает во вторую зону, т-ра которой выше, чем в первой, где испаряют остатки р-рителя. Хлорированный каучук получают в тонкоизмельченном виде. В. К.

44812 П. **Пластификатор и мягчитель для хлоркаучука. Хентрих, Грандман, Эндрес** (Gelatinierungs- und Weichmachungsmittel für Chlorkautschuk. Hentrich Winfried, Grundmann Christoph, Endres Rudolf) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.].) Пат. ФРГ 927232, 2.05.55

Для увеличения эластичности и морозостойкости хлоркаучука применяют высокомолекулярные нитропарафины или их производные, особенно спирты или сложные эфиры. Пример: в р-р низковязкого хлоркаучука (30 вес. ч.) в тетрагидронафталине (25 вес. ч.) и ксилоле (30 вес. ч.) вводится 6 вес. ч. нитропарафина с 15—20 атомами C, в котором растворено 9 вес. ч. смолы на основе циклич. кетонов. М. М.

44813 П. **Способ стабилизации хлоркаучука. Гей, Хеджес** (Verfahren zum Stabilisieren von Chlorkautschuk. Gay Philip James, Hedges Ernest Sidney) [Hangers Paints Ltd]. Пат. ФРГ 925313, 17.03.55

Для поглощения HCl при применении хлоркаучука в теплостойких покрытиях применяют 0,01—0,1 вес % (от хлоркаучука) алкоксисоединения Sn, в частности диалкилоловянные соли органич. к-т, напр.: дибутилоловянную соль лауриновой или малеиновой к-т или диалкоксидиалкилолово, напр. дибутоксидибутилолово. Хлоркаучук и стабилизатор растворяются в одинаковом р-рителе и р-ры смешиваются. М. М.

44814 П. **Улучшение пленок из гидрохлорида каучука. Торнтон** (Pellicule perfectionnée de chlorhydrate de caoutchouc. Thornton Max, H.) [Wingfoot Corp.]. Франц. пат. 1084405, 19.01.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 7, 673 (франц.)

Паропроницаемость пленки уменьшается при наличии в ней диалкильного простого эфира, твердого при обычной т-ре. Кроме того, в пленке должны присутствовать пластификатор (сложный эфир) и в-во, повышающее р-римость простого эфира в гидрохлориде каучука (гидрированные терпенилы, напр. HB 40, хлорированный парафин и т. д.). М. Л.

44815 П. **Усовершенствование способа приготовления дисперсий каучука и циклокаучука. Блоу, Попем** (Perfectionnement aux procédés de préparation de dispersions de caoutchouc et de caoutchoucs cyclisés. Blow Claude M., Popham Frederick J. W.). Франц. пат. 1075317, 14.10.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 3, 486 (франц.)]

Дисперсию каучука обрабатывают сначала H_2SO_4 в присутствии стабилизатора, состоящего из неионного или катионактивного поверхностноактивного в-ва, при этом регулируют т-ру так, чтобы получить устойчивую дисперсию циклокаучука; затем ее прибавляют к стабилизованной дисперсии нециклизованного каучука и из этой смеси выделяют коагулюм смешанных каучуков, который может служить основной составной частью готового вулканизата. М. Л.

44816 П. Способ получения стирола из бутадиена. Комаревский, Верле (Procédé de préparation du styréne á partir du butadiéne. [Komarewsky V. L., Verley A.]. Франц. пат. 1079428, 30.11.54, [Rev. gén caoutchouc, 1955, **32**, № 7, 674 (франц.)]

Бутадиен превращают нагреванием под давлением в присутствии фосфорной к-ты в циклич. димер: 4-винилциклогексен-1. Димер дегидрируют при нагревании в присутствии катализатора — смеси окисей Al, Cr и Mo; таким образом получают смесь этилбензола, с небольшим кол-вом стирола; эту смесь в свою очередь дегидрируют, пропуская в нагретом состоянии над теми же катализаторами, и получают стирол. Возможно периодич. и непрерывное получение димера. М. Л.

44817 П. Способ получения синтетического каучука. Цербе, Еникке, Швейцер (Verfahren zur Herstellung von Kunstkautschuk. Zerbe Carl, Jaenicke Johann, Schweitzer Otto) [Deutsche Shell A.-G., Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ, 926759, 25.04.55

Сополимеризация бутадиена или его гомологов с такими виниловыми соединениями как стирол или акрилнитрил ведется при добавлении в-в, получаемых при очистке минер. масел селективными растворителями, или из кислых смол при очистке конц. H_2SO_4 с последующей обычной обработкой (нетр-цией, экстракцией, гидролизом или дистилляцией). Эти добавки представляют собой смесь частично ненасыщ., частично р-римых в H_2SO_4, реакционноспособных углеводородов. Их можно вводить в мономеры, а также в процессе полимеризации в р-ре, эмульсии или в массе с обычными катализаторами. М. М.

44818 П. Способ получения синтетического каучука. Цербе, Мидель (Verfahren zur Herstellung von Kunstkautschuk. Zerbe Carl, Miedel Hermann) [Deutsche Shell A.-G.]. Пат. ФРГ 932457, 1.09.55

К обычным исходным в-вам перед эмульсионной полимеризацией, или в самом ее начале, добавляют нафтеновые к-ты, полученные из минер. масел, их соли, производные, или дистиллаты или богатые ими фракции минер. масел, в кол-ве, превышающем обычно применяемое при эмульгировании нафтенатами. М. М.

44819 П. Способ улучшения механической обрабатываемости синтетического каучука или каучукоподобных веществ. Еникe, Энслин (Verfahren zur Verbesserung der mechanischen Verarbeitbarkeit von Kunstkautschuk oder Kautschuknachfolgestoffen. Jaenicke Johannes, Enslin Oskar) [Deutsche Shell A.-G., Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 932201, 25.08.55

Механич. обрабатываемость СК или каучукоподобных в-в улучшается при добавлении натурального латекса в дисперсию СК или каучукоподобных в-в, с последующей коагуляцией после введения эмульсии или дисперсии мягчителей. Соотношение (по сухому в-ву) дисперсий СК к латексу 75—50/25—50. См. пат. ФРГ 916354 (РЖХим, 1956, 8122). М. М.

44820 П. Приготовление смесей каучукоподобных бутадиенстирольных сополимеров со смолоподобным полимером винил- или винилиденхлорида. Гаррисон, Браун (Preparation of mixtures of rubbery butadiene styrene copolymer with resinous polymer of vinyl of vinylidene chloride. Harrison Stuart A., Brown Walter E.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2711400, 21.06.55

Для получения каучукоподобных вулканизующихся полимерных материалов, состоящих из каучукоподобного в-ва (I), усиленного лишь органич. смолоподобным материалом, полимеризуют смесь мономеров, превращающихся при этом в ненасыщ. каучукоподобный сополимер, содержащий 50—90 вес. % бутадиена-1,3; остальная часть представляет собой алкенилзамещ. ароматич. соединение с ф-лой: $Ar - C(R) = CH_2$, где Ar — ароматич. радикал, присоединенный через атом C в кольце, а R — H или алкил. Полимеризацию ведут в водн. эмульсии в присутствии заранее приготовленной водн. дисперсии с частицами со средним диаметром $< 0,4\ \mu$ твердого насыщ. смолоподобного полимера хлорэтилена (II) с 1—2 атомами Cl только у одного атома C; II нерастворим в I и является единственным твердым материалом в начале полимеризации; содержание II равно 5—100 вес.% от веса I. Полученную водн. дисперсию коагулируют. М. Л.

44821 П. Усовершенствование обработки бутилкаучука. Икнаян, Питерсон, Батс (Perfectionnements au traitement du caoutchouc butyle. Iknayan Alfred N., Peterson Lester C., Batts Harvey J.) [United States Rubber Co.]. Франц. пат. 1086501, 14.02.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 7, 674 (франц.)]

Для введения значительного кол-ва минер. масла в бутилкаучук, без слишком большого увеличения пластичности, его нагревают с вулканизующим агентом таким образом, что 10—40% каучука делаются нерастворимыми в бзл. Затем в смесь вводят $\geqslant 25$ ч. (на 100 ч. каучука) нелетучего масла. М. Л.

44822 П. Вулканизация бутилкаучука. Батс, Деланг (Vulcanisation du caoutchouc butylique. Batts Harvey J., Delang Theodore G.) [United States Rubber Co.]. Франц. пат. 1077283, 5.11.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 7, 674 (франц.)]

Для ускорения вулканизации бутилкаучука при нагревании с фенольной смолой к смеси прибавляют относительно небольшое кол-во неопрена, связанного с соединением Zn: окисью или солью жирной к-ты. М. Л.

44823 П. Синтетический каучук из диорганосилоксана (Caoutchouc synthétique de diorganosiloxane) [Dow Corning Corp.]. Швейц. пат. 296674, 1.05.54 [Chimia, 1954, **8**, № 10, 243 (франц.)]

[Каучук с повышенными прочностью и эластичностью получают из определенного диорганосилоксана и в качестве наполнителя применяют кремнезем спец. сорта. М. Л.

44824 П. Улучшение изготовления клейких пластин из органополисилоксана. Коллингс (Perfectionnements dans la préparation des feuilles adhésives d'organopolysiloxanes. Collings William R.) [Dow Corning Corp.]. Франц. пат. 1073374, 24.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 3, 491 (франц.)]

На плоской поверхности при 80—95° в атмосфере пара 15—35 мин. подвулканизовывают органосилоксановую смесь, так что получается пластина, клейкая только с одной стороны. Смесь состоит из органосилоксана с 1,98—2,00 фенильных и метильных групп на каждый атом Si (диметилсилоксановых групп $\geqslant 50\%$) и 2—5 вес.% (от веса силоксана) перекиси ароматич. к-ты, напр. перекиси бензоила или сложного эфира *трет*-бутилового спирта и пербензойной к-ты. М. Л.

44825 П. **Силиконовый каучук с сажей, предварительно подвергнутой старению.** **Смит-Джохансен** (Silicone rubber with preaged carbon black. Smith-Johannsen Robert) [General Electric. Co.]. Пат. США 2711399, 21.06.55

Смесь состоит из: конденсированного щелочью растворимого в бал. полидиорганосилоксана (I), превращающегося при вулканизации в твердый эластич. продукт, 25 вес. % (от веса I) наполнителя — неорганич. металлич. окиси и 0,1—12 вес% (от веса I) тонкого порошка сажи в виде концентрата, предварительно подвергнутого старению, получающегося в результате соприкосновения 1—2 вес. ч. сажи с 1—10 вес. ч. I в течение времени, достаточного для их взаимодействия. I состоит почти целиком из структурных единиц R_2SiO, где R — низшие алкильные (по крайней мере 75%) или арильные радикалы (могут быть разными). М. Л.

44826 П. **Получение маслостойких вулканизатов.** **Вольц, Хольцрихтер, Людвиг** (Herstellung von ölfesten Vulkanisaten. Wolz Hermann, Holzrichten Hermann, Ludwig Richard) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 883339, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11067 (нем.)]

Для получения маслостойких вулканизатов применяют эмульсионные сополимеры бутадиеновых углеводородов (50% или больше) со стиролом и акрилнитрилом. М. Л.

44827 П. **Способ получения каучукоподобных синтетических продуктов.** **Пинтен** (Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Kunststoffe. Pinten Peter) [Dynamit A.-G. vorm. Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 932633, 5.09.55

Каучукоподобные продукты получают при взаимодействии диизоцианатов или аналогично действующих соединений с продуктами конденсации двухосновных к-т и двухатомных спиртов при добавлении до или после конденсации или при взаимодействии с диизоцианатами небольшого кол-ва полифункционального соединения, напр. многоатомного спирта, многоосновной органич. к-ты, двухосновной оксикислоты, диоксикарбоновой к-ты или многоатомного изоцианата. Пример: на алкидную смолу с небольшим кислотным числом, полученную из 1 моля адипиновой к-ты, 0,9 моля этиленгликоля и 0,1 моля глицерина, действуют 1/8 моля 4,4'-диизоцианато-ди-*n*-ксилилметана. При нагревании быстро образуется каучукоподобный материал, с т-рой хрупкости около —80°, не обнаруживающий клейкости до 200°. Р-цию с диизоцианатом можно совместить с формованием. М. М.

44828 П. **Мягчитель для натурального или синтетического каучука.** **Цербе** (Weichmachungs- oder Streckmittel für natürlichen oder synthetischen Kautschuk. Zerbe Carl) [Deutsche Shell A.-G., Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 892239, 5.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 14, 3119 (нем.)]

Мягчитель для каучука состоит из тяжелых высокомолекулярных вытяжек, получаемых при экстракции торфяной или сланцевой смолы SO_2, фурфуролом, смесью SO_2 с бензолом или пропаном. М. М.

44829 П. **Мягчители для каучука.** **Имхаузен, Имхаузен** (Weichmacher für Kautschuk. Imhausen Arthur, Imhausen Karl-Heinz) [Märkische Seifen-Industrie o. H. G., Dr. Karl-Heinz Imhausen]. Пат. ФРГ 895373, 24.09.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 8, 357 (англ.)]

В качестве пластификаторов каучука, в частности СК, применяют сложные эфиры продуктов окисления (содержащих Cl) парафинов с $\geqslant 14$ атомов С в молекуле. М. Л.

44830 П. **Способ пластикации синтетического каучука.** **Шнейдер, Фромандн** (Verfahren zum Plastizieren von synthetischem Kautschuk. Schneider Paul, Fromandi Guido) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 931499, 11.08.55

В начале пластикации, вместе с пластицирующими агентами, в каучук вводят 5—60% ароматич. полиоксисоединений (пирокатехин, резорцин, гидрохинон, диоксинафталины, пирогаллол, оксигидрохинон, диоксиантрахинон и продукты их замещения). М. М.

44831 П. **Обработка каолина при применении его в качестве наполнителя.** **Берторелли** (Production of pigmenst from kaolin. Bertorelli O. L.) [Huber Corp., J. M.]. Англ. пат. 706537, 31.03.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 7, 324 (англ.)]

Для улучшения качества каолина его обрабатывают в тонкораздробленном виде при т-ре $\geqslant 120°$ водн. р-ром едкой щелочи, содержащим (по весу) меньше гидрата окиси щел. металла, чем кол-во каолина; частицы последнего при этом дезинтегрируются и теряют пластинчатую структуру. Содержание Al_2O_3 в исходном сырье $<40\%$. Сопротивление разрыву резины, содержащей 25 об. % обработанного каолина, увеличивается более чем вдвое по сравнению с резиной, содержащей необработанный каолин. Б. Ш.

44832 П. **Усовершенствование резиновых смесей.** **Пехукас** (Perfectionnements aux compositions de caoutchouc. Pechukas Alphonse) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Франц. пат. 1088717, 9.03.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 8, 749 (франц.)]

Для усиления НК или СК кремнеземом в каучук, не содержащий значительного кол-ва полярных ингредиентов, сначала вводят на вальцах гидратированный аморфный, высокодисперсный кремнезем с формулой $H_2O(SiO_2)x$, где x равен 3—50, а затем вводят полярные ингредиенты. Лучшие результаты получаются, если смесь оставить лежать несколько дней. М. Л.

44833 П. **Вулканизованные изделия из смеси каучука и смолы и способ их получения из латекса** (Procédé pour la préparation de produits composés de caoutchouc et résine à partir de latex, et objets vulcanisés fabriqués à l'aide de ces produits) [Rubber—Stichting]. Франц. пат. 1090331, 29.03.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 7, 671 (франц.)]

Натуральный или синтетич. латекс смешивают со стабилизатором, препятствующим коагуляции к-тами; стабилизованный латекс подкисляют, затем прибавляют к нему неконденсированные или частично конденсированные компоненты смол, образующихся в кислой среде. По завершении р-ции конденсации отделяют полученный продукт, прибавляют к нему вулканизующие агенты и вулканизуют обычным образом. Составными частями смолы являются альдегид (напр., формальдегид) и амин RNH_2, где R — ароматич. или гетероциклич. группа, или $C(=O)NH_2$, $C(=S)NH_2$, $C(=NH)NH_2$ или $C(=NH)NHNC$. Получающиеся смолы являются усилителями для светлых резин. М. Л.

44834 П. **Резиновые смеси** (Rubber compositions) [Dunlop Rubber Aust. Ltd]. Австрал. пат. 163500, 7.07.55

НК или СК смешивают с отверждающейся фенолальдегидной смолой и проводят отверждение последней. До или после отверждения в смесь вводят полимер замещ. углеводорода, содержащего винильную группу, и смесь вулканизуют. В. К.

44835 П. **Обработка каучука.** **Бартон, Ганзхорн** (Rubber treatment. Barton Bernard C., Ganzhorn George H.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2710287, 7.06.55

Вулканизующийся каучук с высокой степенью ненасыщенности, содержащий $\geqslant 25\%$ связанного алифатич.

диолефина с сопряженными двойными связями, смешивают с относительно большим кол-вом усиливающей сажи и с относительно малым кол-вом трихлоруксусной к-ты, ее амидов, сложных эфиров с насыщ. алифатич. или циклоалифатич. спиртами, металлич. либо аминных солей. Смеси нагревают при т-ре >135°, не вредящей каучуку. Смесь пластицируют; вводят в нее вулканизующие и другие требуемые ингредиенты, формуют и вулканизуют. М. Л.

44836 П. Электроизоляционные материалы для получения статического электричества (Isolants électriques pour la production d'électricité statique) [Metzeler Gummiwerke A.-G.]. Франц. пат. 1079789, 2.12.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 10, 943—944 (франц.)]

Способность к электризации при трении или при другой механич. обработке изоляционных материалов, как, напр., каучука, пластмасс и т. д., можно значительно увеличить, если повысить их диэлектрич. постоянную без изменения внутреннего сопротивления. Для этого в них вводят в-ва с «ферроэлектрич.» свойствами, напр. рутил, титанаты щел.-зем. металлов, измельченные керамич. материалы с высокой диэлектрич. постоянной и т. д. М. Л.

44837 П. Ячеистые смеси и их применение (Composition cellulaire et ses applications) [Wingfoot Corp.]. Франц. пат. 1078992, 24.11.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 10, 950 (франц.)]

Ячеистая подошвенная смесь состоит из каучукоподобного бутадиенстирольного сополимера, смолоподобного стиролбутадиенового сополимера, усилителя, напр. глины, силиката Са и т. п., других обычных ингредиентов и порообразователя, напр., диазоамидобензола (Unicel ND). В смесях из GR-S необходимо присутствие наполнителя, не обязательного в случае НК. М. Л.

44838 П. Газонаполненный материал и способ его изготовления. Ричмонд, Томьюк (Gas expanded material and method of making same. Richmond Henry H., Tomiuk Markian) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 502290, 11.05.54

В качестве порообразователя применяют *симм*-фенилфенилентриазин, напр. 1,3-*бис*-(*о*-фенилфенилен)-триазин. Пример: бутадиенстирольный каучук 100 ч., 1,3-*бис*-(*о*-фенилфенилен)-триазин 2—3 ч., бикарбонат Na 7—10 ч. Б. К.

44839 П. Смеси синтетических каучуков и способ их получения. Геслер, Робисон (Composition de caoutchoucs artificiels et leur procédé de fabrication. Gessler Albert M., Robison Samuel B.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1075517, 18.10.54, [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 3, 486 (франц.)]

Синтетич. твердый каучукоподобный сополимер типа олефин-полиолефин смешивают с сажей, небольшим кол-вом S, Se или Te и активных соединений, способных выделить эти элементы в свободном состоянии при повышенной т-ре. Смесь выдерживают продолжительное время при повышенной т-ре, при этом улучшаются прочность и эластичность полученного в дальнейшем вулканизата. М. Л.

44840 П. Способ вулканизации каучука. Томлин, Харман, Зерб, Сибли (Verfahren zum Vulkanisieren von Kautschuk. Tomlin Andrew, Harman Marion Wesley, Zerbe Richard Oils, Sibley Robert Luther) [Monsanto Chemical Co.]. Франц. пат. 898675, 30.11.53 [Gummi und Asbest, 1955, **8**, № 9, 507 (нем.)]

Каучук, содержащий усиливающую печную сажу, вместо S вулканизуют N,N'-тио-*бис*-*втор*-амином, в котором вторичные аминогруппы связаны с ⩽2 атомами S и принадлежат к 6-членным гетероциклич. и алифатич. аминным остаткам; заместители в них состоят из алкильных групп, их замещенных, алициклич. групп или тех и других. Можно также добавить тиазольный ускоритель. К указанным в-вам относятся: N,N'-дитио-*бис*-морфолин, -пиперидин, -пипеколин, -диэтиламин, -диоктиламин-, -β-этиламинопропионитрил. При их применении отсутствует опасность преждевременной вулканизации. М. Л.

44841 П. Вулканизация каучука. Холл (Vulcanization of rubber. Hall George E., Jr) [Wyandotte Chemicals Corp.]. Пат. США 2713572, 19.07.55

Активатор тиазилсульфидного ускорителя при вулканизации эластомера из диолефина с сопряженными двойными связями представляет собой смесь конъюгированных полиоксипропиленовых и полиоксиэтиленовых соединений, содержащую ⩾20 вес.% оксиэтилена. Полиоксипропиленовая часть содержит в среднем ⩾12 оксипропиленовых групп и получается конденсацией окиси пропилена с этилендиамином. М. Л.

44842 П. Способ искусственного старения резины, резиноподобных изделий и прочих пластмасс и смол. Фивег (Verfahren zur künstlichen Alterung von Gummi, gummiähnlichen Erzeugnissen und sonstigen Kunststoffen und Harzen. Vieweg Heinz) [Metzeler Gummiwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 925315, 17.03.55

Искусственное старение ведут, предпочтительно, при повышенной т-ре, при пониженном или повышенном (20 *ати*) давлении, в атмосфере газообразной H_2O_2, содержащей также другие газы или пары: O_3, O_2, воздух, водяной пар, при одновременном действии активного света. М. М.

44843 П. Способ получения устойчивых светлых резиновых изделий (Procédé de production de produits clairs stabilisés analogues au caoutchouc) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1078828, 23.11.54. [Rev. gén. caoutschouc, 1955, **32**, № 7, 671 (франц.)]

Способ применим к натуральному или синтетич. латексу. В латексную смесь, кроме противоокислителей — замещ. в ядре дифениламинов, вводят восстановители, образующие при окислении мало или совсем не окрашенные продукты. Эти восстановители должны присутствовать в смеси по крайней мере до сушки коагулированного продукта. Такими восстановителями являются восстанавливающие соли тяжелых металлов, соли серной, фосфорной и других к-т, соли гидроксиламина и гидразина, глюкоза, меркаптаны и т. д. М. Л.

44844 П. Форма для изделий из губчатой или ячеистой резины из натурального латекса или каучука. Карраролп (Moule pour articles en caoutchouc spongieux ou cellulaire réalisé à partir d'hévéa latex ou de gomme naturelle. Carraroli D. [Soc. p. Az. Guiseppe Olmo Superflexite Italiana]. Франц. пат. 1074407, 5.10.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 7, 670 (франц.)]

Внутренняя поверхность формы снабжена соответствующими желобками, оканчивающимися непосредственно или через промежуточные отверстия в одном или нескольких каналах, сделанных в соединяющихся поверхностях частей формы. Желобки и каналы дают возможность воздуху и газам, содержащимся или образующимся между внутренней поверхностью формы и формуемой смесью, уходить в атмосферу во время формования. М. Л.

44845 П. Способ получения надувных изделий из прорезиненной ткани. Молллика, Суит (Method of making inflatable fabric lined rubber articles. Mollica Russell R., Sweet Helen T.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2689812, 21.09.54

Ткань складывают вдвое и сшивают так, чтобы образовался карман между линией сгиба и швом. Внешние стороны ткани промазывают клеем и на них накладывают слой непроницаемого для воздуха и жидкостей материала; края этого материала соединяют в нахлестку около кромок ткани. Ю. Д.

44846 П. Способ прочного крепления каучука или пластмасс к твердым телам и друг к другу. Штеге́ман, Рёйтер (Verfahren zum festen Verbinden von Kautschuk oder Kunststoffen mit festen Körpern und untereinander. Stegemann Walter, Reuter Gottfried) [Phoenix Gummiwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 930655, 21.07.55

Склеиваемые поверхности сырого или вулканизованного каучука или пластмассы обрабатывают р-рами алифатич. моно- или полиазосоединений (I), с последующей обработкой ди- или полиизоцианатом (II). Можно применять смесь I и II. Склеивание ведут при нагревании и под давлением. Пример: резиновую пластину покрывают 10%-ным р-ром сложного эфира *бис*-азодикарбоновой к-ты в бзл. и выдерживают 30 мин. при 100°; накладывают на металлич. пластину, покрытую диизоцианатом, и 10 мин. выдерживают в прессе при 140°; прочность сцепления превышает таковую при обработке одним диизоцианатом. М. М.

44847 П. Усовершенствование изделий смешанной конструкции из резины и металлической сетки. Люльи, Мацца (Perfectionnements aux objets comportant une structure mixte en caoutchouc et toile métallique. Lugli Giuseppe, Mazza Carlo) [Pirelli S. p. A.]. Франц. пат. 1076572, 27.10.54, [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 10, 944 (франц.)]

Металлич. корд для шинных покрышек можно удешевить, если его изготовлять из отдельных металлич. нитей большего диаметра ($d \geqslant 0{,}20$ *мм*), чем принято в настоящее время. Этот корд не ломок в эксплуатации в таких условиях, когда можно избежать одновременного действия усилий сдвига и сжатия. Чтобы устранить сжатие, слои металлич. сетки располагают определенным образом и отделяют друг от друга слоями резины толщиной $S \geqslant d/2$ с модулем сдвига $\leqslant 0{,}1S/(S+d)$. М. Л.

44848 П. Материал для возобновления протектора автошин. Джонсон (Recapping member for automobile tires. Johnson Joseph A.). Пат. США 2689200, 14.09.54

Для возобновления протектора автошины применяют массивную ленту полувулканизованной резины, полосу из рыхлоскрепленных друг с другом обрезков некорродирующего металла, прикрепленных к одной стороне ленты, и тонкую полосу резины, покрывающую свободную поверхность металлич. обрезков. М. Л.

44849 П. Резиновые клеи для склеивания различных каучукоподобных материалов. Вильсон, Робисон, Смит (Céments doubles destinés au collage de matières caoutchouteuses différentes. Wilson Howard L., Robison Samuel D., Smith Winthrope C.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1082690, 31.12.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 10, 944 (франц.)]

Для склеивания НК или мало насыщ. СК с весьма насыщ. СК, таким, как бутилкаучук, в произ-ве, напр. пневматич. покрышек, на последний наносят клей, на основе весьма насыщ. сополимера изобутилена, а на НК или другой, ненасыщ. эластомер, наносят другой клей на основе еще более насыщ. сополимера изобутилена, чем первый. Все вместе вулканизуют. Клеи приготовляют полимеризацией при низкой т-ре с помощью реактива Фриделя — Крафтса. М. Л.

44850 П. Резиновый клей на основе весьма ненасыщенных полимеров. Вильсон, Робисон (Céments caoutchouteux à base de polymères fortement non-saturés. Wilson Howard L., Robison Samuel, B.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1082695, 31.12.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 10, 944 (франц.)]

Для склеивания НК или весьма насыщ. СК с бутилкаучуком (см. пред. реф.) применяют только один клей на основе сополимера бутадиена (50—750 ч.) с изобутиленом (100 ч.), полученным полимеризацией при низкой т-ре с помощью катализатора Фриделя — Крафтса. М. Л.

44851 П. Эластичная микропористая пластина и способ ее получения. Петрони (Procédé pour l'obtention d'une feuille élastique microporeuse et feuille élastique microporeuse obtenue par ce procédé. Petroni Pedro). Швейц. пат. 291518, 16.09.53 [Chimia, 1954, **8**, № 4, 102 (франц.)]

В каучук вводят смесь из пемзы и силикагеля, формуют пластину, которую вулканизуют таким образом, чтобы удалить влагу, содержащуюся в силикагеле. М. Л.

44852 П. Способ улучшения механических свойств протезов. Понс (Procédé améliorant les qualités mécaniques des pièces prothétiques. Ponse F. G. J.). Франц. пат. 1026486, 28.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 7926 (нем.)]

Протезы и другие изделия из каучука, виниловых, акриловых, фенольных или этиленовых смол или из полиамидов усиливают прокладками из рыхлой ткани или сплетенных нитей из минер. природных, искусств. или металлич. волокон, которые можно предварительно пропитать пластмассой. М. Л.

44853 П. Способ получения клеев и каучуксодержащих лаков. Штеге́ман, Тимм (Verfahren zum Herstellen von Klebemitteln und kautschukhaltigen Lacken. Stegemann Walter, Timm Thies) [Phoenix Gummiwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 927714, 16.05.55

При изготовлении лаков и клеев для резиновых смесей и пластмасс в качестве р-рителя или клеящего средства применяют смесь бутилбутирата с другими р-рителями или мягчителями, адгезивами (напр., полиизоцианаты), НК, СК или пластмассами (полистирол, поливинилхлорид, нитроцеллюлоза). М. М.

44854 П. Обработка кожи, тканей и других технических материалов, в частности жирных, для приклеивания к каучуку и резиновым смесям. Терра (Système de traitement des cuirs, textiles, et autres matériaux industriels, et particulièrement des matériaux gras, pour obtenir leur adhérence au caoutchouc et à ses composés. Terras M. E.). Франц. пат. 1045951, 2.12.53 [Rev. gén. caoutchouc, 1954, **31**, № 7, 602 (франц.)]

Обработка ведется изопреновыми соединениями. М. Л.

44855 П. Процессы герметизации швов и соединений в конструкциях из непористых материалов. Гросс (Processes for sealing the seams and joints of structures fabricated of nonporous materials. Gross Bernard) [Rohr Aircraft Corp.]. Пат. США 2677633, 4.05.54

Для герметизации плотного стыкового соединения двух непористых металлич. деталей вдоль соединения помещают заранее приготовленную неупругую ленту невулканизованной резиновой смеси; для удаления воздуха ленту последовательно вдавливают при обычной т-ре в промежуток между лентой и прилегающими поверхностями металлич. деталей; лента образует при этом непрерывный гладкий буртик, покрывающий соединение и выступы деталей. Затем этот буртик нагревают при атмосферном давлении; он становится упругим и прочно скрепляется с металлич. деталями. М. Л.

44856 П. Резиновое клише. Ведекинд (Kautschuk-Klischee. Wedekind Karl), Metallge-

sellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 894120, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 14, 3120 (нем.)]

Невулканизованная каучуковая пластина одновременно с тиснением рисунка или шрифта привулканизовывается к опорной плите, покрытой устойчивым к хранению, неклейким связующим. В качестве последнего применяют хлорированные НК или СК вместе с дисперсиями каучука с гемоглобином. М. М.

См. также: 43406, 45200, 45201

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

44857. Пластмассы. Пиньо (Simple coup d'œil sur l'industrie des matières plastiques. Pignot A.), J. Usines Gaz., 1954, **78**, № 8, 306—308 (франц.)

Обзор пластмасс (свойства, испытание, применение и эксплуатация). Н. А.

44858. Физические и механические свойства пластмасс. Диц (Physical and engineering properties of plastics. Dietz Albert G. H.), J. Boston Soc. Civil Engrs, 1955, **42**, № 2, 134—157 (англ.)

Обзор. Особенно подробно рассмотрены слоистые и армированные пластики: технология их изготовления, свойства и применение в строительных конструкциях. И. Б.

44859. Формование и пластичность. Сандерс (Vormgeving en plastic. Sanders K.), Plastica, 1953, **6**, № 12, 542—546 (голл.)

Приведены соображения о конструировании изделий из пластмасс и перспективы развития пром-сти пластмасс. Л. П.

44860. О возможности применения пластических масс в судостроении по данным практики США и ФРГ. Хезе (Synthetische Werkstoffe im Schiffbau? Hese H.), Schiff und Hafen, 1955, **7**, № 2, 83—84 (нем.)

Обзор. И. Р.

44861. Новая экспрессная качественная реакция на присутствие хлора в различных смолах, пленках и тканях, пропитанных или покрытых пластификатами. Хорошая Е. С., Ковригина Г. И., Алексеенко В. И., Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та заменителей кожи, 1954, № 6, 107—108

Для определения хлора кусочек исследуемого материала зажигают спичкой и к выделяющимся продуктам горения сразу подносят реактивную бумажку «конго». В присутствии HCl эта бумажка моментально синеет. Н. А.

44862. Новая техника полимеризации. Черния (Nuove tecniche di polimerizzazione. Cernia Enrico), Materie plastiche, 1954, № 1, 41—45 (итал.)

Обзор данных по «блок» и «графт» сополимеризации и теломеризации, а также промышленного использования блок-полимеров для произ-ва неионных моющих средств («плюроник»). Библ. 10 назв. И. Р.

44863. Новые полиэтилены. Ньюман, Бокхофф (The new polyethylenes and their impact on fabricated parts. Neumann J. A., Bockhoff F. J.), Mod. Plast., 1955, **32**, № 12, 117—120, 122 (англ.)

В США начато промышленное производство НТ (повышенной теплостойкости и прочности) полиэтилена (I) полимеризацией этилена под низким давлением в присутствии катализаторов $Me(R)_n$ (Me — Be, Al, Ga или Jn, R — H, алкил или одновалентный ароматич. радикал) либо CrO_3 на подложке. I отличается от обычного LT (пониженной теплостойкости и прочности) полиэтилена (II) высоким пределом прочности на разрыв (до 420 *кг/см²* вместо 140 *кг/см* для II), высоким разрывным удлинением (при медленном нагружении до 1000%), повышенной теплостойкостью (121° вместо 77° для II) и твердостью (65—70° по Шору при 48° у II). I легко перерабатывается в изделия методами литья под давлением и непрерывного выдавливания, а также центробежного литья. Из I могут быть изготовлены скрубберы для хим. пром-сти, работающие при т-рах ~120°, оборудование для стерилизации пищевых продуктов, лабор. посуда, допускающая сушку в термостате при 105—110°. Облучение I частицами высоких энергий еще больше улучшает его свойства. Л. П.

44864. Изменение некоторых физических свойств полиэтилена при его облучении в реакторе при 80°. Росс (Changes in some physical properties of polyethylen by pile irradiation at 80° C. Ross M.), Repts Atomic Energy Res. Establ., 1954, № 1401, 1—7, figs 1—8 (англ.)

44865. Влияние различных веществ и материалов (205 наименований) на полистирол.— (Comportement du polystyrène en présence de divers produits industriels et utilitaires.—), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 4, 5—7 (франц.)

44866. Шприцованный поливинилхлорид: свойства, применение и испытание. Холс (Polyvinyl chloride extrusions — some properties, applications and test procedures. Halls E. E.), Plastics, 1954, **19**, № 199, 61—62, 63 (англ.)

44867. Формовка различных изделий из поливинилхлоридной пасты. Маццокки (Formatura per immersione o per colatura mediante l'impiego di paste di cloruro di polivinile. Mazzocchi S.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 2, 73—78 (итал.)

Для формовки применяется паста, состоящая (в вес. ч.) из поливинилхлорида 57 и диэтилфталата (пластификатор) 43. Паста отливается в формы из стекла, фарфора, металла и других материалов, способных выдерживать резкие переходы т-ры между 10 и 200° при охлаждении отлитых деталей в формах холодной водой или воздухом. Формы предварительно нагреваются от 60 до 120° и затем помещаются в термостатные печи с доведением т-ры до 160°. Е. С.

44868. Применение тетрафторэтилена в несмазываемых, легированных конических вентилях. Уэлс (Tetrafluorethylene resin in non-lubricated alloy plug valves. Wells Robert F.), Austral. Machinery, 1954, **7**, № 67, 27—28 (англ.)

Для работы в сильно корродирующих средах применяется тефлон в конструкции конических вентилей из легированных металлов. В. Щ.

44869. Акриловые и метакриловые смолы. Палеолого (Le resine acriliche e metacriliche. Paleologo Teo), Riv. mecc., 1954, **5**, № 98, 7—14 (итал.)

Даны методы получения акриловых и метакриловых смол, их свойства, способы переработки в изделия и применения изделий. Л. П.

44870. Применение метакриловых смол для восстановления костных повреждений. Чех (Wypełnianie ubytków kostnych za pomocą żywic metakrylowych. Czech Karol), Przegl. lekar., 1954, **10**, № 8, 237—242 (польск.)

44871. Обзор достижений в области ненасыщенных полиэфиров. Эйрик, Силберберг (Survey of progress in the field of unsaturated polyesters. Eirich F. R., Silberberg M.), Tappi, 1954, **37**, № 7, 134A — 139A (англ.)

Рассмотрены современные взгляды на строение, ингибирование и отверждение полиэфирных смол. Библ. 33 назв. Л. П.

44872. **Полиэфирные смолы. Хансман** (Polyesterharze. Hansmann Josef), Lab.-Praxis, 1955, **7**, № 9, 97—100 (нем.)

Описаны получение, свойства и применение полиэфирных смол (I), которые, будучи модифицированы диизоцианатами, дают резиноподобные эластичные материалы (напр., для транспортерных лент). Из I получают также различные поропласты. Для переработки I в изделия разработан ряд новых технологич. процессов, напр.: а) прессование слоистых изделий при низком давлении, в резиновом мешке действием вакуума или сжатого воздуха; б) прессование при низком давлении в закрытых пресcформах; в) различные способы литья, в том числе центробежная отливка труб, по типу, применяемому в металлургии, шприцевание холод. р-ра смолы в горячие формы; г) способ изготовления крупн. изделий из стекло-пластиков (корпусов автомобилей, судов, деталей самолетов). Приводятся экономич. расчеты по применению I. С. Ш.

44873. **Применение эпоксидных смол. Вилдсхют** (Toepassingsontwikkeling van Aethoxylineharsen. Wildschut A. J.), Plastica, 1954, **7**, № 8, 380—383, 418 (голл.; рез. нем., англ., франц.)

Обзор получения и применения эпоксидных смол для литья, клеев, изготовления пенопластов, слоистых материалов, лаков и эмалей. Отмечено, в частности, что в ближайшем будущем ожидается значительный рост выпуска их для произ-ва стеклопластиков, предназначаемых для изготовления труб и различных емкостей. Библ. 10 назв. Л. П.

44874. **Алкидные прессовочные материалы. Редфарн** (Alkyd moulding materials. Redfarn C. A.), Brit. Plastics, 1954, **27**, № 4, 131—133 (англ.)

Описаны два основных типа алкидных смол: для стеклопластиков и для изготовления прессматериалов. В этом случае в сироп из частично полимеризованного мономера вводятся при горячем вальцевании наполнитель, катализатор и смазка. Алкидные прессматериалы характеризуются быстротой отверждения (в 2—3 раза большей, чем у фенопластов) и отсутствием летучих в-в во время отверждения. Прессование проводится при 149—160°, давл. 17,5 *кг/см*² и выдержке порядка 35 сек. для изделия толщиной 6 *мм*. Таблетирование и предварительный подогрев не применяются. По сравнению с фенольными пластиками, алкидные отличаются лучшей термостойкостью. Применяются для ламподержателей, телефонных деталей, электроизоляторов. М. Б.

44875. **Мочевиноформальдегидные смолы. Ладхабхой** («Urea — formaldehyde resins». Ladhabhoy A. E.), Bombay Technologist, 1954—1955) (1955), 5, March, 29—36 (англ.)

Обзор истории образования, методов получения и применения (пресспорошки, лаковые смолы, клеи, аппретура для отделки текстиля) мочевиноформальдегидных смол. Отмечено о произ-ве мочевиноформальдегидных смол в Индии. Библ. 11 назв. Л. П.

44876. **Растворимые полиамидные смолы. Суонн** (Soluble polyamide resins. Swann G.), Rubber and Plast. Age, 1954, **35**, № 11, 539—540 (англ.)

Рассмотрена зависимость свойств растворимости полиамидных смол от строения их макромолекул. Л. П.

44877. **Свойства и методы испытания найлоновых изделий, полученных методом шприцевания. Холс** (Nylon extrusions. Some notes on their properties, test procedure and results. Halls E. E.), Plastics, 1954, **19**, № 198, 26—27 (англ.)

44878. **Пластический материал «рильсан»** .— (Rilsan — a new plastic.—), Packaging, 1954, **36**, № 284, 64 (англ.)

Производящийся во Франции «рильсан» (суперполиамид) с об. весом в порошкообразном или гранулированном виде 0,4—0,5 *г/см*³, уд. весом в изделиях ~1,1 *г/см*³, т. пл. >185° пригоден в качестве упаковочного материала, для изготовления бутылок и склянок, для обкладки резервуаров, аппаратов для антикоррозийных целей. Приведены его водопоглощаемость, стойкость против действия к-т, щелочей, р-рителей, а также механич. свойства. «Рильсан» перерабатывается литьем под давлением; перед загрузкой в машину он подсушивается при 80° в течение нескольких часов, или же хранится в герметич. сосудах. Т-ра материального цилиндра ~200°, формы также должны прогреваться; съем изделий производится при 80—100°. Другим методом переработки является шприцевание: т-ра 185—190°, выход изделий из мундштука в вертикальном направлении. Для нанесения антикоррозийных покрытий может быть применено огневое распыливание посредством «пистолетов». Е. Х.

44879. **Новый водоизоляционный материал ПКП. Крацер М. Б., Провинтеев И. В.,** Строит. пром-сть, 1954, № 6, 40—42

Для устройства водоизоляции подземных и наземных сооружений, крыш и пароизоляций в банях, прачечных и т. п. разработан рулонный водоизоляционный материал ПКП. В состав ПКП входят (в %): битум марки IV или V 12—22, полиизобутилен 9,5—14,5, фенолформальдегидная смола 2—4, асбест VI—VII сорта 39,5—56,5 и талька 20. Н. А.

44880. **Светящиеся пластмассы. I, II. Ёсида** (光るプラスチックス.I, II. 吉田善一), 化學の領域, J. Japan. Chem., Кагаку-но рёики, 1954, **8**, № 9, 26—32; № 10, 49—53, 57 (япон.)

Обзор. библ. 37 назв. Н. Л.

44881. **Синтетические воски с высокой точкой плавления для распрессовки. Хальф** (Cires synthétiques de démoulage a haut point de fusion. Halff Claude), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 3, 89 (франц.)

Воск «Акравакс С» представляет собой синтетич. воски на базе амидного комплекса стеариновой к-ты с т. пл. 140—143°, не растворим в воде и органич. р-рителях при ~20°, применяется в качестве смазки для пластмасс и СК в кол-ве 0,5—1%, обеспечивая хорошую распрессовку изделий, пригоден для работ при высоких т-рах, имея т. воспл. 285°. Хорошие диэлектрич. свойства дают возможность использовать его в произ-ве кабелей, а хим. стойкость к солевым р-рам — в произ-ве матовых лаков и красок, применяемых в районах с морским климатом. Н. А.

44882. **Изделия из пластмасс. Санделовский** (Tillverkning i plast. Sandelowsky S.), Industritidn. norden, 1955, **83**, № 13, 190—193 (швед.)

Популярно описаны методы переработки пластмасс в изделия (прямым прессованием, пресслитьем, литьем под давлением, выдавливанием). Л. П.

44883. **Непрерывное шприцевание термопластичных материалов. Мол** (De extrusie van thermoplasten. Mol E. A. J.), Plastica, 1953, **6**, № 12, 536—541 (голл.)

Приведены расчеты скоростей передвижения массы и распределения давлений в основных зонах червячного пресса (шнекмашины). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1953, 1090, 2471 и 9756. Л. П.

44884. **Влияние давления во время литья под давлением полистирола. Иглтон** (Pressure effects during the injection moulding of polystyrene. Eagleton S. D.), Brit. Plastics, 1954, **27**, № 3, 95—99 (англ.)

Давление материала в литьевой форме составляет 50—75% давления, производимого материальным плунжером; эксперименты, произведенные фирмой Монсанто (США), показывают, что в среднем потеря давления составляет 30%. Так как наибольшие потери вызываются силами трения, то уменьшение потерь

достигается введением смазки. Давление, которое передается через сухой материал в цилиндре, увеличивается вдвое уже при весьма незначительной внешней смазке в кол-ве лишь 0,03%. Воск и стеараты металлов смазывают металлич. поверхности лишь тогда, когда их т-ра ниже точки плавления смазывающих веществ. Е. Х.

44885. **Литьевые материалы для аккумуляторов.** Лейс (Spritzgußmassen im Akkumulatorenbau. Laeis Werner), Kunststoffe, 1954, 44, № 1, 18—22 (нем.)

Приводится краткая историческая справка внедрения полистирола и полиамидов для литья под давлением аккумуляторных баков, крышек, пробок, сепараторов; рисунки этих деталей, дающих представление об их конструкции, и даны указания технологич. характера для их изготовления. Е. Х.

44836. **Предварительный подогрев термопластичного материала при литье под давлением.**— (The function of the pre-heater in Injection moulding. Plastics, 1954, 19, № 200, 93 (англ.)

Описан аппарат, устанавливаемый на литьевых машинах вместо бункера, для подогрева и подсушки материала, поступающего в материальный цилиндр машины. Его применение повышает мощность литьевых машин и обеспечивает более высокое качество изделий в связи с удалением влаги из поступающего в машину материала. Е. Х.

44887. **Факторы, обусловливающие свойства слоистых фенопластов.** Хенкарт (Dequelques facteurs qui conditionnent les propriétés des stratifiés phénoplastes. Henkart C.-E.), Ind. plast. mod., 1954, 6, № 1, 26—27 (франц.)

Исследовано влияние факторов, обусловливающих свойства слоистых фенопластов: а) на угол потерь — содержания (в %) фенола и *м*-крезола в смеси, б) на диэлектрич. постоянную — типа смолы, в) на сопротивление разрыву, сжатию и срезу — содержания (в %) смолы в текстолите, г) на водопоглощаемость и падение сопротивления сжатию после суточной выдержки в воде — содержания (в %) смолы в текстолите. Исследована диффузия различных типов смол по толще изделия, служащая мерилом скорости поликонденсации. И. Р.

44888. **Формование слоистых пластиков при низком давлении. I, II.**— (Moulding low-pessure laminates. I. II.—), Motor Body, 1954, 113, № 3, 13, 15; № 4, 24 (англ.)

Часть I. Перечислены наполнители (стеклоткань, стекломаты, найлон, бумага и др.) и смолы (полиэфирные смолы, отверждающиеся при $\sim 20°$, без давления и без выделения летучих), применяемые для изготовления при низком давлении деталей. Приведены основные физ. свойства слоистых материалов низкого давления и их эксплуатационные свойства.

Часть II. Указан способ создания модели изделия в масштабе 1 : 8 из глины, изготовление затем по модели шаблонов (из дерева или легких труб) в натуральную величину соответственно контуру изделия и взаимной их сборки для последующей отливки по ним гипсовой формы. Е. Х.

44889. **Однородность цветового оттенка у слоистых пластиков, получаемых с применением низкого давления.** Фрам, Данн, Леонард (Color uniformity in low pressure laminates. Fram Paul, Dunne Thomas F., Leonard Fred), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 2, 393—396 (англ.)

Указан способ изготовления протезов конечностей из слоистых пластиков и исследованы факторы, которые оказывают влияние на однородность их оттенка. Установлены оптимальные соотношения пигментов, вводимых в смолу для получения телесного оттенка, а также даны характеристики этих оттенков по колордифференциметру Хантера. Выбранные железноокисные пигменты легко дают стабильные суспензии со смолой, не понижая стабильности самой смолы и не влияя заметно на скорость ее отверждения. М. Г.

44890. **Стеклопластики.** Халберт (Glass reinforced plastics. Hulbert G. C.), Glass, 1954, 31, № 4, 169—171 (англ.)

Освещены вопросы произ-ва стеклопластиков (выбор типа стеклоткани, способ нанесения связующего, подготовка форм и способы формования) в зависимости от назначения готового изделия. Поставлены проблемы для дальнейшего развития произ-ва стеклопластиков: напр., повышение теплостойкости и огнестойкости смол; обработка поверхности стекловолокна для обеспечения лучшей его склейки и др. С. И.

44891. **Стеклопластики на основе эпоксидных смол, формованные при низком давлении.**— (Epoxy low-pressure laminates.—), Mach. Design, 1954, 26, № 7, 125—128 (англ.)

Приведены сравнительные данные по механич. прочности стеклопластиков на основе эпоксидных (I) и полиэфирных смол; хим. стойкость и диэлектрич. свойства I. Описаны методы переработки I. Л. П.

44892. **Стеклопластики на основе полиэфирных смол.**— (Gli stratificati vetro-resine poliestere.—), Materie plastiche, 1954, 20, № 4, 250—260 (итал.)

Обзор свойств полиэфирных смол и стеклопластиков на их основе. И. Р.

44893. **Применение формованных деталей из стеклопластиков для лабораторных целей.** Эрвинг, Сондерс (The use of glass cloth/resin moulded components in the laboratory. Irving F. G., Saunders R. A.), J. Roy. Aeronaut. Soc., 1954, 58, № 518, 139—140 (англ.)

Изготовлены отдельные детали эксперим. аппаратуры для аэродинамич. испытаний в лабор. условиях (воздуховоды, сопла, диффузоры и др.). Детали изготовлялись из стеклоткани толщиной 0,23 *мм*, намотанной в 4 слоя и пропитанной полиэфирной смолой. С. И.

44894. **Поропласты.** Хантер (A new range of expanded resins. Hunter D. N.), Plastics, 1954, 19, № 199, 58—59 (англ.)

Описано 3 группы пористых материалов, полученных из смол, у которых: 1) образование пор происходит в момент формования; 2) для образования пор применяется порообразователь и 3) поры образуются при р-ции смолы и спец. в-в. Третья группа является новой серией поропластов, полученных из термореактивных смол и порообразователя, который выделяет азот в процессе отверждения смолы. Смолы этого типа выпущены в промышленном масштабе под марками WS — 1, WS — 2 в виде сиропа светлоянтарного цвета. Смолы WS — 1, WS — 2 без ускорителя могут храниться в течение трех месяцев при $\sim 20°$. Порообразователь «Е» — светлый микрокристаллич. порошок, который в запаянном сосуде хранится неограниченное время, но при нагревании до 40—100°, будучи растворен в смоле, выделяет N_2. Ускоритель «А» — белый порошок, стабилен при хранении и хорошо растворим в смоле. Иногда в композицию добавляют наполнитель, напр. древесные опилки, которые предварительно пропитывают смоляной смесью, если их вводят в кол-ве более 10 ч. на 100 ч. смолы. Очень прочный материал из смол WS — 1, WS — 2 получают при применении наполнителя — измельченное стекловолокно. Из таких материалов описан способ произ-ва изделий, напр. корпуса лодок, части самолетов (крылья, бензобаки), радарное оборудование и др. Т. К.

44895. **Фенилендиаминоформальдегидные смолы. Ч. I. *м*-фенилендиаминоформальдегидные смолы. Ч. II.**

п-фенилендиаминоформальдегидные смолы. Т а к а т а н и, Ц у р у т а (フェニレンジアミン－ホルムアルデヒド樹脂の組成. 第1報. m-フェニレンジアミン樹脂. 第2報. p-フェニレンジアミン樹脂 . 高谷通 , 鶴田四郎) , 日本化學雜誌 , Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 1, 55—57;57—60 (япон.)

Часть I. Для изучения состава анионитов к водн. р-ру очищ. перегонкой *м*-фенилендиамина (**I**) с т. пл. 61° добавляли 37% р-р формальдегида (**II**) и конц. HCl (**III**), при этом получали белую смолу, которая затем приобретала окраску от коричневой до фиолетовой. Смолу отфильтровывали, промывали водой и сушили при 50°. При отношении **I** : **II**>0,6 получали только не растворимую в кислой среде смолу (**IV**). При конденсации **I** 40 *г*, **II** 17,8 *мл*, **III** 2,0 *мл* и воды 980 *мл* получено **IV** на 0,5 моля **I** 28,6 *г*. Элементарным анализом установлен состав (в %): C 66,75, H6,45, N 22,64, O 4,16. При отношении **I** : **II**<0,6 одновременно с **IV** получали растворимую в кислой среде смолу (**V**). Для этого фильтрат и промывные воды нейтрализовали 10%-ным р-ром Na_2CO_3, затем фильтровали, промывали водой и сушили при 50°. При конденсации 20 *г* **I**, 71,8 *мл* **II**, 1,0 *мл* **III** и 427 *мл* воды выход на 0,5 моля **I** был 67,5 *г* **IV** и 8,6 *г* **V**. Элементарным анализом установлено содержание (в %): у **IV** C 65,14, H 7,33, N 21,08, O 6,45; у **V** C 62,78, H 6,30; N 17,49, O 13,43.

Часть II. Для получения анионитов конденсировали *п*-фенилендиамин (**VI**) и **II** в виде 37%-ного р-ра в присутствии катализатора **III**. К воде 600 *мл* добавляли **III** 1 *мл*, а затем растворяли 10 *г* **VI**, предварительно перекристаллизованного из воды, с т. пл. 138—139°. При добавлении 23,4 *мл* **II** смола сразу же выпадала в осадок, который отфильтровывали и сушили на воздухе. Получали не растворимый в кислой среде анионит (**VII**). Выход **VII** на 0,5 моля **VI** 13,0 *г*. Маточный р-р нейтрализовали 10%-ным р-ром Na_2CO_3, фильтровали и сушили при 100°. Получали растворимую в кислой среде смолу (**VIII**). Выход **VIII** на 0,5 моля **VI** 45,4 *г*. Элементарным анализом установлено содержание (в %): у **VII** C 68,87, H 6,06, N 21,76, O 3,31; у **VIII** C 64,55, H 5,34, N 18,23, O 11,88. При увеличении или уменьшении **II** выход **VIII** уменьшался. В. И.

44896. **Катионообменные смолы с однородным пространственным расположением молекул. М о р а л л и** (Résines cationiques a disposition spatiale homogène. M o r a l l i G e o r g e s J.), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1954, № 26, 265—276 (франц.)

Получены *п*-, *о*- и *м*-фенолсульфокислоты, резорцинмоносульфокислота, пирокатехинсульфокислота и гидрохинонсульфокислота и синтезированы катионообменные смолы путем поликонденсации сульфофенолов в смеси с исходными фенолами с формальдегидом. Проведены опыты получения стирольных катионитов с определенным (фиксированным) положением сульфогруппы путем синтеза сульфированного мономера (*п*-стиролсульфокислоты) и последующей его полимеризации. Л. П.

44897. **Развитие областей применения ионообменных смол. М а р у я м а** (廣がつたイオン交換樹脂の用途 . 丸山武) , 科學朝日 , Кагаку асахи, 1953, **13**, № 10, 44—46 (япон.)

44898. **Синтетические смолы для склейки металлов с металлами. Ф р а н ц** (Kunststoffe zum Kleben von Metallen mit Metallen. F r a n z K.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 23, 681—682 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для склейки листового алюминия по методу «редукс» на обезжиренную и протравлённую поверхность металла (напр., 20 мин. при 45—65° в ванне состава 27,3% конц. H_2SO_4, 7,5% $Na_2Cr_2O_7$ и 65,2% H_2O) наносится р-р фенолформальдегидной смолы, затем после испарения большей части р-рителя распределяют в клейком остатке тонкоизмельченный поливинилформаль (или поливинилбутираль), соединяют обе металлич. поверхности и отверждают при 150°. В качестве термопластич. компонента клея может быть применен также сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой к-ты. В случае применения фенолформальдегидной смолы и каучука (вместо поливиниловых смол) клеевой шов (т-ра склейки 110—220°, давл. 5—20 *кг/см*²) получается с высокой вибростойкостью, но плохой морозостойкостью. Весьма эффективна склейка эпоксидными смолами «аралдит» (**I**), осуществляемая без давления, с применением нагревания или без нагревания. В отличие от метода «редукс» при склейке **I** толщина шва может быть до 0,2 *мм*; усадка при склейке **I** не превышает 0,5—2,5%. Л. П.

44899. **Пленкоэлектрокартон — новый электроизоляционный материал. Ш у г а л Я. Л., С м и р н о в а С. И.**, Электричество, 1955, № 5, 59—61

Для повышения теплостойкости и влагостойкости пазовой изоляции электродвигателей разработан композиционный материал из электрокартона марки ЭВП и пленки из триацетата целлюлозы. Для склейки пленки с картоном наиболее пригодны полиакрилатные лаки и лаки на смеси масляноглифталевых и триэтиленгликольфталевых. Лаки применяются 70—80%-ной конц-ии, что устраняет коробление картона, сокращает длительность сушки и уменьшает вредность. Склейка пленки с картоном производится на спец. агрегате: при этом на картон наносится слой лака, толщина которого регулируется посредством ножа, лак подсушивается в камере с паровым обогревом при 70—80° до отлипа; по выходе лакированного картона из сушильной камеры на него накладывается пленка, затем композиционный материал пропускается между валами. Кроме одностороннего материала производится также двусторонний из двух слоев картона со слоем пленки (толщиной 0,04 или 0,07 *мм*) между ними. Приводятся физ. и электрич. свойства триацетатной пленки и пленкокартона. С. Ш.

44900. **Прессформы для литья под давлением термопластов. Т и л е н и у с** (Spritzgußwerkzeuge für thermoplastische Massen. T h i l e n i u s G e r h a r d), Kunststoffe, 1953, **43**, № 7, 285—290, 292 (нем.)

44901. **Автоматический пресс для термореактивных смол.**— (Una pressa automatica italiana per resine termoindurenti.—), Materie plastiche, 1954, **20**, № 4, 299—301 (итал.)

Описан автоматич. карусельный пресс для термореактивных пластмасс, мощностью 160 *т*, имеющий 12 одногнездных прессформ с отдельными бункерами. Пресс может одновременно работать с различными типами пресспорошков (с одинаковым режимом отверждения); производительность его при одногнездных прессформах ~500 деталей в 1 час. И. Р.

44902. **Механическая обработка пластмасс. Б р а й а н** (The finishing of plastics. B r y a n J. H.), Trans. and J. Plast. Inst., 1954, **22**, № 49, 180—188 (англ.)

Описана технология механич. обработки изделий из пластмасс (фенопластов, аминопластов, пластмасс на основе нитро- и ацетилцеллюлозы, полиметилметакрилата, казеиновых пластиков). Наиболее подробно рассмотрены операции полировки. Приведена дискуссия. Л. П.

44903. **Сварка винипласта при изготовлении оборудования для цехов гальванических покрытий (Опыт завода «Точэлектроприбор»). Р е к у н М. Е., Д м и т р а ш е н к о И. А.**, Обмен. техн. опытом Всес. проектно-технол. ин-та, 1955, № 4, 13

44904. Печатание по термопластичным материалам. Кюн (Das Bedrucken thermoplastischer Kunststoffe. Kühn Walther), Kunststoffe, 1953, **43**, № 12, 544—546; Chem. Rundschau, 1954, **7**, № 3, 37—38 (нем.)

Кратко описаны принципы основных методов печатания (высокой печати, плоской печати и др.) и даны ссылки на машины для печатания по круглым изделиям из полистирола (в 4 красках), по пленке из поливинилхлорида (в 1,2 и 4 краски); по изделиям, пленке и шлангам из полиэтилена. Для обеспечения хорошего сцепления типографских красок с пленкой из полиэтилена в США и Англии полиэтилен подвергается предварительной обработке хлором с одновременным фотохим. воздействием заливающего света 4 ламп. Другой способ, применяемый в Вене, заключается в слабом оплавлении во время печатания поверхности пленки или изделия при одновременном охлаждении обратной стороны; этим достигается стойкая против истирания печать. Е. Х.

44905 К. Британский ежегодник по пластическим массам. 1954 г. (British plastics year book, 1954; a classified guide to the plastics industry. (V 24). Iliffe, 1954, 600 p., 30 s.) (англ.)

44906 К. Австралийский ежегодник по пластическим массам. 1952—1953 г. (Australian plastics year book, 1952—53; a classified guide to the plastics industry. (V8). Sydney, Australian trade publication, Pty, Ltd, 1953, 133 p., 27 s. 6 d.) (англ.)

44907 П. Стабилизированные окислительно-восстановительные смеси. Фрайлинг (Stabilized redox compositions. Fryling Charles F.) [Phillips Petroleum Co.]. Канад. пат. 492474, 28.04.53

Патентуется процесс получения высокомолекулярных полимеров полимеризацией водн. дисперсий органич. ненасыщ. мономеров с активной группой $CH_2=C<$ в молекуле (в частности, смеси полимеризующихся ненасыщ. соединений, большая часть которой состоит из сопряженного диена с 4—6 атомами С, напр., смеси 1,3-бутадиена с меньшим кол-вом стирола) в присутствии окислительно-восстановительного катализатора, состоящего из перекисного соединения или диазотиоэфира общей ф-лы $R-N=N-S-R'$ (R — ароматич. радикал, R' — ароматич., алифатич. радикал или циклоалкил), и смеси, полученной нагреванием водн. р-ра пирофосфата щел. металла (Na), соли железа и редуцирующего сахара при повышенной т-ре в неокислительной атмосфере. Стабилизированный р-р применяют в кол-вах, соответствующих 0,1—1 ч. пирофосфата железа, 0,5—3 ч. пирофосфата Na и 1—4 ч. редуцирующего сахара на 100 вес. ч. полимеризуемых мономеров. Напр., жидкую смесь из 72 вес. ч. 1,3 бутадиена и 28 вес. ч стирола полимеризуют в водн. эмульсии в присутствии гидроперекиси кумола и смеси, полученной кипячением водн. р-ра редуцирующего сахара и пирофосфатов Fe^{3+} и Na в неокислительной атмосфере в течение 15—30 мин. Смесь вводят в водн. эмульсию в кол-ве, соответствующем 0,1—0,35 ч. пирофосфата Fe^{3+}, 0,5—3 ч. пирофосфата Na и 1—4 ч. редуцирующего сахара на 100 вес. ч. мономеров, одновременно с гидроперекисью, которая берется в стехиометрич. избытке против пирофосфата Fe^{3+}. Я. К.

44908 П. Усовершенствования в области полимеризации органических ненасыщенных соединений и в области катализаторов полимеризации (Perfectionnements relatifs à la polymérisation des composés organiques non saturés et aux catalyseurs de polymérisation) [«Pechiney»Cie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Petrocarbon Ltd]. Франц. пат. 1057502, 9.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 981 (франц.)]

Ненасыщенные органич. соединения, содержащие группу $CH_2=C<$, полимеризуют в присутствии N-ацетилдиазоаминобензола (или N-ацетил-1,3-дифенилтриазола), у которого один или оба бензольных ядра содержат алкильный радикал, имеющий $\leqslant 4$ атомов С. Я. К.

44909 П. Способ полимеризации виниловых соединений (Verfahren zur Polymerisation von Vinylverbindungen) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Швейц. пат. 292817, 16.11. 53. [Chimia, 1954, **8**, № 4, 103 (франц.)]

Катализатор полимеризации состоит из в-ва, способного образовать неустойчивый аминоксид, и в-ва, содержащего 4-валентный атом S. Я. К.

44910 П. Способ полимеризации этилена. Шмерлинг (Verfahren zum Polymerisieren von Äthylen. Schmerling Louis) [Universal Oil Products Co.]. Пат. ФРГ 905202, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5183—5184 (нем.)]

Этилен полимеризуют в присутствии органич. перекисей и разбавителя (спирты, ароматич. или ненасыщ. углеводороды, содержащие $\geqslant 3$ атомов С) при давл. 10—500 *ат* и т-ре не ниже т-ры разложения катализатора К полимеризующейся смеси добавляют антиоксидант, повышающий т-ру плавления полимера. В качестве таких соединений используют алкилфенолы (2,4-диметил-6-*трет*-бутилфенол), многоатомные фенолы (гидрохинон), алкилалкоксифенолы (напр., 2-*трет*-бутил-4-этоксифенол), *п*-замещенные анилины (напр. *п*-*втор*-бутиламино-N-*втор*-бутиланилин, *п*-окси-N-*н*-бутиланилин или смесь *п*-*н*-бутиламинофенола и N, N'-ди-*н*-бутил-*п*-фенилендиамина). Образующийся полимер имеет воскоподобную или твердую консистенцию. М. А.

44911 П. Способ получения высококипящих полимеров. Грот, Свуп, Брирли (Process for producing high boiling polymers. Grote Henry W., Swoope Robert L., Brearley Charles S., Jr) [Universal Oil Products Co.]. Канад. пат. 501944, 27.04.54

Пропилен с содержанием $\leqslant 0,03$ мол.% воды пропускают через зону полимеризации над твердым катализатором, содержащим соединение фосфорной к-ты, и из продуктов р-ции выделяют фракцию, состоящую в основном из олефинов с числом атомов $C>10$; полимеры с числом атомов $C<12$ возвращают, предварительно смешав с новой партией пропилена, в зону полимеризации, где смесь полимеризуют над указанным катализатором при 120—230° и давл. 7—135 *ат*. Из продуктов р-ции отгоняют фракцию, кипящую при 170—225° (в частности, в интервале 180—210°), а нижекипящие полимеры, в частности с т. кип. $<180°$, возвращают в зону полимеризации. Аналогично полимеризуют содержащую $<0,0008$ мол.% воды смесь из пропан-пропиленовой фракции и жидких полимеров с числом атомов $C<12$, но $\geqslant 6$. Приведена схема технологич. процесса. Я. К.

44912 П. Метод предварительной обработки полиэтиленовых пластиков перед печатанием. Критчевер (Method of treating polyethylene plastics preparatory of printing. Kritchever M. F.), Англ. пат. 718715, 17.11.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 1, 69 (англ.)]

Высокая восприимчивость полиэтилена к печатным краскам достигается обработкой его поверхности газовым пламенем без повышения т-ры до таких значений, при которых происходит искривление полимера. Б. Б.

44913 П. Обработка пластиков из полиэтилена. Критчевер (Treating polyethylene plastics. Kritchever Mathew F.) [Traver Corp.]. Канад. пат. 501937, 27.04.54

Формованные изделия из полиэтилена для придания им липкости по отношению к типографским краскам

обрабатывают по поверхности пламенем в течение времени, достаточного для придания липкости, но недостаточного для полного прогрева и разложения материала. Обратная сторона изделия охлаждается. Б. К.

44914 П. Способ получения продуктов полимеризации. Пир, Кристман (Verfahren zur Herstellung von Polymerisationsprodukten. Pier Mathias, Christmann Fritz) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 883354, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 43, 9872 (нем.)]

Бутилен (или изобутилен) и ненасыщ. соединения с сопряженными двойными связями (напр., бутадиен, изопрен, диметилбутадиен, циклопентадиен, дигидробензол или их галоидопроизводные) сополимеризуют в присутствии неорганич. галогенидов с кислой р-цией (напр., $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, хлорида Ti и BF_3) или кислых в-в с развитой поверхностью (напр., силикагеля или отбельной земли), а также в присутствии р-рителей (ароматич., насыщ. алифатич. или галоидозамещенных углеводородов). В р-цию можно также вводить другие мономеры. Продукты применяются для получения изоляционных материалов. М. А.

44915 П. Сополимеры углеводородов. Эрнст, Томас (Copolymères d'hydrocarbures. Ernst John L., Thomas Robert M.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1056362, 26.02.54 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 5, 975 (франц.)]

Сополимер состоит из изобутилена и меньшего кол-ва изопрена и получается сополимеризацией компонентов при т-ре от 0° до —164° в присутствии растворенного катализатора. Я. К.

44916 П. Способ получения полимеров ароматических виниловых соединений (Procédé pour la préparation de polymérisats de composés aromatiques de vinyle) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1045381, 25.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 34, 7754 (нем.)]

Полимеризацию ароматич. виниловых соединений проводят в присутствии сложных эфиров многоатомных спиртов и ненасыщ. жирных к-т и регуляторов (аминов, эфиров азодикарбоновых к-т, высокохлорированных углеводородов, фенолов, хинонов, нитросоединений, оксимов, тиоэфиров, тиокарбоновых к-т, производных ксантогеновой к-ты, меркаптанов или органич. дисульфидов). Напр., смесь (в вес. ч.) 333 тунгового масла, 66 льняного масла, 1000 стирола и 10 диизопропилксантогендисульфида нагревают, поднимая т-ру до 145—200°, и выдерживают 2 часа при 200°. Получается прозрачная смола. М. А.

44917 П. Способ получения продуктов полимеризации (Process for the production of polymerization products) [Nederlandsche Organisatée Voor Toegepast — Natuurwetenschappelijk Onderzoek ten Behoeve van Nijverheid, Handel en Verkeer]. Англ. пат. 694761, 29.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 18, 4047 (нем.)]

Стирол полимеризуют в смеси с хлорпарафинами, содержащими 30—60% Cl и $\geqslant$ 6 атомов С. Напр., 7 *кг* стирола и 3 *кг* хлорпарафинов (42% Cl) нагревают (48 час., 80°) в присутствии 0,07 *кг* перекиси бензоила. После повышения т-ры до 100° через 3 часа получается смола с т. размягч. 50°. В зависимости от кол-ва катализатора и температурного режима получают мягкую или твердую смолу. М. А.

44918 П. Гранульная полимеризация стирола (Pearl polymerisation of styrene compounds) [The Distillers Co., Ltd]. Австрал. пат. 161922, 31.03.55

Стирол или его производные (замещенные в ядре атомами галоида или алифатич. радикалами, содержащими $\leqslant$4 атомов С) полимеризуют в дисперсии с тонкодисперсным ZnS, служащим стабилизатором. Е. Х.

44919 П. Способ экстрагирования полимерных частиц. Грим (Extraction process for polymer particles. Grim John Marshall) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2691008, 5.10.54

Для выделения низкомолекулярных компонентов из частиц виниларильных полимеров последние суспензируют в CH_3OH, C_2H_5OH или C_3H_7OH в присутствии стабилизатора суспензии [$Ca_3(PO_4)_2$, $Ba_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$, CaF_2, $BaSO_4$, $MgCO_3$, $Fe_2(CO_3)_3$, Al_2O_3, ZnO, талька, каолина или кизельгура], в результате чего низкомолекулярные компоненты переходят в р-р. Приведены кривые содержания остаточного мономера в полистироле в зависимости от т-ры и длительности экстрагирования полимера метанолом при вес. соотношении полистирол : CH_3OH : ZnO = = 100 : 160 : 1. Я. К.

44920 П. Полистирольная патефонная пластинка с мелкой звуковой бороздкой. Грофф, Бассетт (Microgroove polystyrene phonograph record. Groff Frazier, Bassett Howard D.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2670308, 23.02.54

Пластинка с мелкой звуковой бороздкой имеет проигрывающую поверхность из полистирола со средним мол. в. 50 000—80 000, содержащего <3 вес. % растворимого в CH_3OH в-ва и 2—10 вес.% диспергированного в полимере натурального воска. На проигрывающую поверхность нанесено покрытие, состоящее из водорастворимых в-в (глицерина, полиглицерина или полиэтиленгликолей), толщиной в местах записи 0,0025—0,0125 *мм*. Б. К.

44921 П. Изделия из политетрафторэтилена и производство их. Скуайрс, Ханна (Articles consisting essentially of a polymer of tetrafluoroethylene and the manufacture thereof. Squires A. T. B. P., Hannah C. G.) [Rolls-Royce, Ltd]. Англ. пат. 707966, 708025, 28.04.54 [Plastics, 1954, 19, № 204, 246 (англ.)]

Для избежания хладотекучести изделий из политетрафторэтилена их упрочняют слоями металлич. сетки или проволоки. Для избежания появления в изделии из политетрафторэтилена слабых мест через резиновый лист прессуют из порошка заготовку, которую затем спекают. Аналогично изготавливают изделия большой толщины (пат. 708025), которые содержат упрочняющие слои из сетки или проволоки. Б. К.

44922 П. Полимеризация винилхлорида. Симор (Polymerization of vinyl chloride. Seymour Dexter C.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 502301, 11.06.54

Винилхлорид, винилиденхлорид или их смеси полимеризуют в эмульсии или в суспензии в присутствии аллилбромида. Я. К.

44923 П. Способ получения поливинилхлорида, растворимого в ацетоне (Verfahren zur Herstellung von acetonlöslichem Polyvinylchlorid) [Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Швейц. пат. 291204, 1.09.53 [Chimia, 1953, 7, № 10, 244 (франц.)]

Винилхлорид полимеризуют в водн. среде в присутствии водорастворимых N-содержащих оснований. Я. К.

44924 П. Способ получения гранулированных продуктов полимеризации. Ян, Лоренц, Бир (Verfahren zur Herstellung perlförmiger oder körniger Polymerisationsprodukte. Jahn Alex, Lorentz Guido, Bier Gerhard) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 883351, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1953, 124, № 47, 8217—8218 (нем.)]

Способ полимеризации винилхлорида или смесей его с другими полимеризующимися ненасыщ. соединениями в присутствии катализаторов и диспергаторов отличается тем, что в качестве диспергаторов применяют гликолевые или полигликолевые эфиры гидроксил-

содержащих органич. соединений, свободных от сложноэфирных групп, напр., оксиэтилированный додецилфенол и гликолевые эфиры олеилового спирта или спирта из кокосового масла. Я. К.

44925 П. **Ускоритель полимеризации винилхлорида. Китнер, Милан** (Accelerator for polymerizing vinyl chloride monomers. Kittner Robert H., Milan Emil W.) [United States Rubber Co.]. Канад. пат. 504198, 6.07.54

Полимеризацию $CH_2=CHCl$ эмульсионным или гранульным методом проводят при 35—55° и pH 6—9 в водн. среде, содержащей в качестве инициатора персульфат щел. металла или NH_4 или Na-соль надуксусной к-ты, а в качестве ускорителя р-ции — 0,1—1,0% (от веса мономера) карбоната щел. металла, в частности Na_2CO_3. При эмульсионной полимеризации водн. среда может содержать также мыло на основе жирной к-ты в качестве эмульгатора. Я. К.

44926 П. **Приспособление для переработки текстильных волокон** (Textile-fibre handling means) [Armstrong Cork Co.]. Англ. пат. 704328, 17.02.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 5, 208 (англ.)]

Для предотвращения накопления статич. электричества, напр., на натяжных валиках и лентах текстильных машин на их поверхность наносят слой пластифицированного поливинилхлорида, сополимера винилацетата и винилхлорида или их смесь. В качестве пластификаторов применяют алифатич. сложные эфиры (напр., глицеринтриацетат) или фосфорнокислые эфиры (напр., трибутилфосфат), совместимые с виниловой смолой при т-рах $>7,2°$. Я. К.

44927 П. **Герметичная крышка для контейнеров и способ ее изготовления. Эйкел** (Sealing closure for containers and method of producing same. Aichele Ernest O.) [Joseph J. Mascuch]. Пат. США 2684774, 27.07.54

Металлическая крышка имеет упругий герметизирующий слой напрессованный и приклеенный на внутреннюю поверхность крышки. Этот слой получают из смеси равных вес. частей порошкообразного поливинилхлорида и немаслянистого дициклогексилфталата Б. К.

44928 П. **Способ получения полимеров. Роттиг, Литен** (Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten. Rottig Walter, Liethen Otto) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 906517, 15.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5185 (нем.)]

Прозрачные жидкие полимеры или мягкие смолы получают путем каталитич. полимеризации ненасыщ. простых эфиров, содержащих алифатич. радикал произвольной длины и радикал, гомологичный виниловой группе, как, напр., пропиленметиловый, пропиленэтиловый, бутиленметиловый, бутиленэтиловый или гептиленоктиловый эфиры. Эти эфиры могут быть получены через ацеталирование альдегидов и спиртов, полученных при гидрировании CO, или из продуктов гидроформилирования олефинов путем разложения полученных ацеталей. Катализаторами полимеризации служат $AlCl_3$, $SiCl_4$, $TiCl_4$, особенно BF_3, или продукты их присоединения к простым эфирам, напр. к амиловому эфиру или анизолу. Т-ра полимеризации должна быть $<0°$, напр., около −40° или −70°. М. А.

44929 П. **Полиаллиловая смола. Исида, Нагасима** (Polyallyl resin. Ishida Eikichi, Nagashima Ginzo). Япон. пат. 3842, 10.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 15, 9108 (англ.)]

Смесь 300 ч. $CH_2=CHCH_2Cl$, 8 ч. $(C_6H_5CO)_2O_2$ и небольшого кол-ва HCl нагревают в автоклаве 20 час. при 95—110°, отгоняют непрореагировавший $CH_2==CHCH_2Cl$, остаток перегоняют и получают 185 ч. полиаллилхлорида (т. кип. 185°). Последний растворяют в 350 ч. бзл., р-р выливают при 50—60° в 215 ч. $CH_2=CHCH_2ONa$, кипятят с обратным холодильником 4 часа, промывают водн. р-рами $NaHCO_3$ и NaCl и отгоняют бзл.; выход — 270 ч. полиаллилового эфира. Я. К.

44930 П. **Эмульсия поливинилацетата с низким содержанием мономера. Такабаяси** (Polyvinyl acetate emulsion low in monomer content. Takabayashi Toshiaki). Япон. пат. 5446, 21.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11841 (англ.)]

Смесь (в ч.) из 2 поливинилового спирта, 75,3 воды, 22 $CH_2=CHOCOCH_3$ и 0,21 винной к-ты нагревают 2 часа, в результате чего получают продукт, со степенью полимеризации 90%. Путем постепенного добавления 0,42% H_2O_2 получают полимер, содержащий 99% поливинилового спирта. Я. К.

44931 П. **Раствор высокополимерного поливинилацетата в метаноле. Конами** (Methanolic solution of highly polymerized polyvinyl acetate. Konami Tsuguo) [Kurashiki Rayon Co.]. Япон. пат. 6044, 21.11.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11841 (англ.)]

100 ч. $CH_2=CHOCOCH_3$ и 0,2 ч. перекиси бензоила полимеризуют 7 час. при 70°, добавляют 50 ч. CH_3OH и отгоняют оставшийся $CH_2=CHOCOCH_3$ вместе с метанолом; в результате образуется продукт с мол. в. 2500. Я. К.

44932 П. **Способ получения высокополимеров, содержащих группы, способные образовывать красители. Фрёлих** (Verfahren zur Herstellung von hochpolymeren Körpern, die farbbildende Reste enthalten. Fröhlich Alfred). Пат. ГДР 4989, 26.04.54

Способ состоит в том, что полимеры или сополимеры, содержащие гидроксильные или аналогично реагирующие (напр., ацеталевые) группы, конденсируют с содержащими альдегидные группы в-вами, образующими красители, или с альдегидами, содержащими группы, не реагирующие с указанными полимерами, но способные сочетаться с образованием красителей, в частности, с ароматич. оксиальдегидами, амино- или нитроальдегидами с последующим восстановлением группы NO_2 в NH_2. Можно также проводить ацеталирование аминоальдегидами, в которых NH_2-группа замещена остатком красителя. Ацеталирование проводят в присутствии к-т или кислых солей. Напр., 40 *г* поливинилового спирта смешивают с 40 *мл* салицилового альдегида, добавляют 200 *мл* лед. CH_3COOH и нагревают 1 час при 100°. Жидкость постепенно превращается в прозрачный гель, который растирают с водой, растворяют в разб. водн. едкой щелочи и осаждают ацетоном. После нескольких повторных осаждений получают белый волокнистый продукт, образующий бесцветные водн. растворы. Я.К.

44933 П. **Регулирование содержания воды в изделиях из поливинилового спирта. Херман, Хенель** (Verfahren zur Einstellung des Wassergehalts von Gegenständen aus Polyvinylalkohol. Herrmann Willy O., Haehnel Wolfram) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 907695, 29.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 229 (нем.)]

Регулирование содержания воды и изменение физ. свойств достигается тем, что формованные изделия (пленки, ленты, нити, шланги и т. д.) подвергают постепенной термич. обработке нагреванием до 50—140° и длительным выдерживанием на воздухе. Б. Д.

44934 П. **Способ получения пластических масс или лаков. Фосс** (Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen oder Lacken. Voss Arthur.) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 909860, 26.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9867 (нем.)]

В поливиниловом производном, содержащем только или в подавляющем большинстве гидрофильные группы, небольшую их часть превращают в гидрофобные группы, но так, чтобы на каждую гидрофобную группу приходилось $\geqslant$ 10 гидрофильных групп. Полученный материал уже не растворяется в воде, но еще не способен растворяться в органич. р-рителях. Для растворения этих продуктов служат смеси из воды и хотя бы одного гидрофильного, хорошо смешивающегося с водой р-рителя. Напр., 120 ч. поливинилового спирта сплавляют с 30 ч. $CH_2ClCOOH$ так, чтобы проба сплава легко растворялась в смеси воды и метанола (1 : 1). М. А.

44935 П. **Способ пластификации оформленных изделий из поливинилового спирта или его водорастворимых производных. Хенель, Херман** (Verfahren zum Weichmachen von geformten Gegenständen aus Polyvinilalkohol oder seinen wasserlöslichen Derivaten. Haehnel Wolfram, Herrmann Willy O.) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 890267, 17.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2925 (нем.)]

Для пластификации оформленные изделия (пленки, трубки и т. п.) подсушиваются в течение 2 час. при 100—150° или предварительно обрабатываются 3%-ным р-ром танина, промываются в 5%-ном водн. р-ре CH_2O, а затем высушиваются. Н. А.

44936 П. **Способ предотвращения накопления статических зарядов. Пессел** (Method of preventing accumulation of static charges. Pessel Leopold) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2690407, 28.09.54

Для сообщения антистатич. свойств изделиям из синтетич. смол поверхность изделий покрывают пленкой из 1—50 ч. не растворимого в воде поливинилового спирта, содержащего ацетогруппы и 1—200 ч. ацетата органич. амина с 6—18 атомами С в цепи. Я. К.

44937 П. **Способ получения формалей поливинилового спирта, содержащих ацетогруппы** (Verfahren zur Herstellung von acetylgruppenhaltigen Formacetalen des Polyvinylalkohols) [Wacker — Chemie G. m. b. H.]. Австр. пат. 177765, 10.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8912 (нем.)]

Предлагаемые продукты получаются при р-ции CH_2O или выделяющих его в-в с поливиниловым спиртом, содержащим ацетогруппы, в присутствии кислых катализаторов, напр., смеси HCl и лед. (или, разб.) CH_3COOH (напр., 1—19%-ной HCl и 5—60%-ной CH_3COOH), растворяющей исходные в-ва и образующиеся ацетали. Конечная вязкость ацеталя регулируется степенью полимеризации поливинилового спирта. М. А.

44938 П. **Способ получения поливинилацеталей. Вейе, Херлейн** (Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetalen. Weihe Adolf, Herrlein Fritz) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 891745, 1.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 1, 208 (нем.)]

Продукты омыления сложных поливиниловых эфиров или сополимеров этих эфиров и ненасыщ. карбоновых к-т (или их эфиров) ацеталируют альдегидами или кетонами в слабом водн. р-ре минер. к-ты при т-ре <12°, напр., при 0°—4°. Продукты р-ции представляют собой рыхлые (белые) порошки со степенью ацеталирования 85%. Я. К.

44939 П. **Способ применения синтетических смол. Дюбьен, Васле** (Procédé d'application des résines synthétiques. Dubien M., Vacelet P.) [Soc. Centrale de Recherches et d'Application Techniques]. Франц. пат. 1055706, 22.02.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 981 (франц.)]

Для изготовления пленок из поливинилацеталевых смол последние суспендируют в тонкоизмельченном виде в органич. жидкости или смесях органич. смол, не растворяющих поливинилацеталей при ~20°. После полива пленки высушивают при т-ре испарения органич. жидкости (70—180°). Я. К.

44940 П. **Полимеры на основе продуктов взаимодействия винилацетофенона и коричного альдегида. Унру, Аллен** (Vinylcinnamalacetophenone polymers. Unruh Cornelius C., Allen Charles F. H.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2716102, 23.08.55

Полимер содержит элементарные звенья ф-лы $—CH_2CH(X)—$, где X имеет ф-лу $— D — C(=O) — — C[(CH_2)_{n-1}\ H]=CHC(R)=CHQ$, в которой R—атом H или алкил, содержащий 1—5 атомов C, n — целое число от 1 до 4, Q — одновалентный ароматич. моноциклич. радикал бензольного ряда и D — 2-валентный ароматич. радикал. Эти радикалы связаны с остальной группировкой атомом ароматич. ядра. А. Ж.

44941 П. **Сополимер диолефина с кетоном. Шаффел, Уэйнсток** (Copolymer of a diolefine and a ketone. Schaffel Gerson S., Weinstock Kermit V.) [The General Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2669553, 16.02.54

Метод отверждения сополимера, содержащего $\geqslant$40 вес.% диолефина с сопряженными связями (имеющего <9 атомов С) с ацетиларилмоноолефиновым соединением состоит в том, что сополимер смешивают с гексаметилентетрамином и нагревают смесь, имеющую pH <7 до соответствующей т-ры. В. Ш.

44942 П. **Моноэпокси-4-винилциклогексен и его полимеры. Фостер** (4-Vinylcyclohexene monoepoxide and polymers thereof. Foster Robert E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2687406, 24.08.54

Полимер моноэпокси-4-винилциклогексена содержит элементарные звенья формул

O ... $CHCH_2—$ или $—O$ ... $CH{=}CH_2$,

М. Л.

44943 П. **Очищающие и полирующие средства для пластмасс. Юргес, Шведлер** (Reinigungs- und Poliermittel für Kunststoffe. Jürges Wilhelm, Schwedler Günther) [Rheinische Schmirgel-Werke Beuel-Bonn G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 900983, 7.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4047 (нем.)]

Для предотвращения коррозии полиакриловых или полиметакриловых пластиков, находящихся под напряжением, их обрабатывают хлорированным дифенилом, напр. тетра-, пента- или гексахлордифенилом или их смесями. Я. К.

44944 П. **Полимеризация** (Polymerization control) [Du Pont de Nemours & Co., E. I.]. Англ. пат. 713245, 11.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i666 (англ.)]

Акрилонитрил полимеризуют при 20—75° в водн. р-ре в присутствии катализатора (надсернокислый аммоний, 0,3—0,75%) и восстанавливающего активатора ($Na_2S_2O_5$; 0,6—1,5%), при pH 2,5—3,5, поддерживаемом добавлением к-ты. Полимер, имеющий однородный мол. вес, удаляют по мере его образования. Процесс проводят в алюминиевом реакторе. Е. Х.

44945 П. **Способ получения полимеров акрилонитрила. Басдекис, Уэсп** (Method for producing acrylonitrile polymers. Basdekis Costas H., Wesp George L.) [The Chemstrand Corp.]. Канад. пат. 506269, 5.10.54

Сополимер 85—98 вес.% акрилонитрила и 2—15 вес.% мономерного винильного соединения, содержащего основную аминогруппу (напр., винилпиридина

или 4-метил-2-винилпиридина), получают постепенным введением смеси мономеров в воду, содержащую 0,5—2 (или 0,8—1,5) вес.% персульфата щел. металла и 0,05—0,5% (или 0,08—0,15%) от веса мономеров водорастворимой соли конденсированной с альдегидом ароматич. сульфокислоты. Р-цию можно проводить при т-ре кипения смеси. Я. К.

44946 П. Полимеризация акрилонитрила с виниловыми мономерами, замещенными основными группами (Polymerization of acrylonitrile with basic substituted vinyl monomers) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 154419, 24.12.53

См. пред. реф.

44947 П. Растворы полимеров акрилонитрила и способ их получения (Solutions of acrylonitrile polymers and method of preparing them) [American Viscose Corp.]. Англ. пат. 697848, 30.09.53 [Paint Manufact., 1953, 23, № 12, 419 (англ.)]

Смесь из 75—98% акрилонитрила и 25—2% винилацетата, винилпиридина или стирола растворяют в смеси нитрометана с ацетонитрилом или в другом смешанном растворителе. Я. К.

44948 П. Получение полимеров из производных адипиновой кислоты. Николс, Албисетти (Preparation of polymers from adipic acid derivatives. Nichols Gordon M., Albisetti Charles J.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2677676, 4.05.54

Соединения ф-лы $XC(=CH_2)CH_2(CH_2CHXCH_2)_n H$ (n — 1 или 2, а X — циано- или карбалкоксигруппы, причем обе группы X одинаковые) нагревают в присутствии инициатора полимеризации, образующего свободные радикалы. Я. К.

44949 П. Способ обработки полимеров. Гарнье, Мейер (Procédé de traitement de matières polymères. Garnier Pierre A., Meyer Robert) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1052295, 1052296, 22.01.54 [Teintex, 1954, 19, № 10, 795 (франц.)]

Для придания полимерам и сополимерам акрилонитрила способности окрашиваться кислотными красителями полимер нагревают при 80—150° в смеси с р-рителем типа диметилформамида, содержащим алифатич. первичный, вторичный или третичный моно- или диамин не менее, чем с 10 атомами С (напр., стеариламин, цетиламин, олеиламин, диэтил-*н*-октиламин, *бис*-диэтилтетрадекандиамин, дибутилендиамин, дигептиламин или диэтиллауриламин), и минер. в-во кислотного характера (напр., $ZnCl_2$, H_2SO_4, HCl, HBr, $HClO_4$, H_3BO_3, H_3PO_4 или BF_3 и его комплексы с эфирами). По пат. 1052296 в качестве аминов можно применять также алициклич. амины, напр. циклогексиламин, причем в этих случаях в качестве в-в кислотного характера лучше применять сульфоновые к-ты, напр. бензол-, толуол- или метансульфокислоту, к которым можно добавлять $ZnCl_2$, H_3BO_3 или BF_3. Я. К.

44950 П. Композиции на основе полиакрилонитрила. Долтон (Compositions comprising acrylonitrile polymers. Dalton Masten R.) [American Viscose Corp.]. Канад. пат. 503945, 29.06.54

Для приготовления прозрачных гомог. и стабильных р-ров полиакрилонитрила (мол. в ~200 000) последний диспергируют в α-хлор-β-оксипропионитриле при ~20° и нагревают дисперсию при перемешивании до 100—105°. Б. К.

44951 П. Полимерные составы (Polymeric compositions) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат 718137, 10.11.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 1, 55 (англ.)]

Водные смеси карбонатов (предпочтительно с содержанием >60% этиленкарбоната) являются хорошими р-рителями для «привитых» акрилонитрильных полимеров. М. Л.

44952 П. Производство сополимеров стирола с ненасыщенными жирными кислотами и их производными. Слейтхолм, Хаммонд (Manufacture of interpolymers of styrene with unsaturated fatty acids and derivatives thereof. Sleightholme John J., Hammond Wallace T. C.) [Lewis Berger & Sons Ltd]. Канад. пат. 504599, 27.07.54

Стирол или его алкил- или галоидозамещ. производное полимеризуют (напр., при 155—250° и давл. 1,4—5,6 *ат*) с одной или несколькими ненасыщ. жирными к-тами или их частичными или полными эфирами с многоатомным спиртом (в частности, с жирными к-тами или их эфирами, содержащими кислотные остатки, имеющие сопряженные триеновые связи, а также другие ненасыщ. кислотные остатки), в присутствии 0,5—5% S от веса кислотных остатков в реакционной смеси. Напр., модифицированные маслами стиролалкидные смолы получают нагреванием одной или нескольких многоосновных к-т с вышеуказанными продуктами сополимеризации стирола. Я. К.

44953 П. Полимеры ароматических виниловых соединений и касторового масла (Polymers of vinyl aromatic and castor oil) [Imperial Chemical Industries of Aust. and N. Z. Ltd]. Австрал. пат. 155065, 18.02.54

Патентуются полимеры, получаемые полимеризацией виниловых производных ароматич. углеводородов с дегидратированным касторовым маслом с вязкостью <1,5 *пуаз* при 25°, а также алкидные смолы, получаемые из указанных полимеров, многоатомного спирта и многоосновной к-ты. Я. К.

44954 П. Сополимеры винилизобутилового эфира и высших олефинов. Мюллер (Interpolymerization products of vinyl isobutyl ether and higher olefins. Mueller Eugen) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США 2700660, 25.01.55

4,5—10 молей винилизобутилового эфира сополимеризуют с 1 молем олефина (2,4-диметилпентеном, диизобутиленом или триизобутиленом) при низких т-рах в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса или продуктов его присоединения к воде, спирту, эфиру или к-те. Б. К.

44955 П. Способ получения продуктов поликонденсации. Бок, Мольденхауэр (Verfahren zur Herstellung von Polykondensationsprodukten. Bock Helmut, Moldenhauer Otto) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 900611, 28.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 23, 5187 (нем.)]

Дикарбоновые к-ты или их производные, диальдегиды, дикетоны или их бисульфитные соединения обрабатывают гидразином, гидразингидратом или его солями, и образовавшиеся гидразиды или гидразоны или их полимеры конденсируют до такой степени, когда образующиеся продукты конденсации способны формоваться. Полимеры перед переработкой могут быть восстановлены, окислены, гидрированы или превращены в гидразидины с помощью NH_3. Напр., адипиновый ангидрид нагревают с гидразингидратом до 150°, и продукт р-ции затем конденсируют под вакуумом при 290°. Полимеры применяют для изготовления пластмасс, пленок и волокна. М. А.

44956 П. Способ получения смеси, отверждаемой в смолоподобные продукты (Verfahren zur Herstellung einer zu harzartiger Produkten härtbaren Mischung) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Швейц. пат. 295069, 16.02.54 [Chimia, 1954, 8, № 4, 102 (франц.)]

Эпоксидную смолу невысокой степени конденсации, содержащую более одной эпоксидной группы, обрабатывают определенным кол-вом отверждающего в-ва

и полученный продукт смешивают с новым кол-вом исходной смолы. Я. К.

44957 П. Полимерные продукты конденсации оксиуксусной кислоты. Хиггинс (Condensation polymers of hydroxyacetic acid. Higgins Norton A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2676945, 27.04.54

Оксиуксусную к-ту нагревают (при быстрой отгонке образующейся воды) под атмосферным давлением при $\sim$205° до прекращения быстрого выделения воды, после чего из остатка отгоняют образовавшийся гликолид в вакууме при т-ре выше т-ры плавления остатка, но $<$245°; по прекращении заметного выделения гликолида остаток охлаждают, измельчают в порошок и нагревают при т-ре $>$215°, но ниже т-ры плавления, до получения полиоксиуксусного эфира с вязкостью $\geqslant$400 *пуаз* при 245°. Я. К.

44958 П. Полиэфиры (Polyesters) [Wingfoot Corp.]. Австрал. пат. 163954, 21.07.55

Хлорангидрид поликарбоновой к-ты конденсируют с эквивалентным кол-вом полиэфира из этиленгликоля и ароматич. дикарбоновой к-ты, имеющего концевые ОН-группы. Исходный полиэфир имеет средний мол. вес, соответствующий молекуле, содержащей 5—40 элементарных звеньев. Б. К.

44959 П. Сложные эфиры кротоновой кислоты и простых полимерных эфиров. Брэдли (Crotonate esters of polymeric ethers. Bradley Theodore B.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 508608, 28.12.54

Патентуется сложный эфир, содержащий чередующиеся глицерильные радикалы и 2-валентные ароматич. радикалы (напр., *бис*-(фенилен)-2,2-пропан), соединенные друг с другом атомами О. Сложный эфир содержит также $\geqslant$4 остатков кротоновой к-ты или остатков жирных к-т высыхающих масел, соединенных с глицерильными радикалами сложноэфирной связью. Остальные валентные связи глицерильных радикалов насыщены ОН-группами. Б. М.

44960 П. Способ получения высокомолекулярных, термореактивных продуктов конденсации, растворимых или диспергируемых в воде. Кёлер, Хардер (Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen, härtbaren, in Wasser löslichen bzw. dispergierbaren Kondensationsprodukten. Köhler Rudolf, Harder Hans) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 910592, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10356 (нем.)]

Способ получения предлагаемых продуктов отличается тем, что на 1 моль смеси ароматич. оксисоединений и сульфокислот ароматич. оксисоединений (содержание сульфокислот в смеси не превышает 50 мол.%) действуют $\geqslant$1 молем CH_2O. Напр., 216 ч. технич. смеси крезолов сульфируют 98 ч. конц. H_2SO_4, после чего нейтрализуют NaOH. После создания щел. среды добавлением 33 ч. 37%-ного NaOH конденсируют с 600 ч. 30%-ного CH_2O в течение 15 мин. при 90—95°, добавляют еще 216 ч. крезолов и продолжают процесс еще 40 мин. при 90—95°. Полученный прозрачный вязкий р-р может быть нейтрализован и разбавлен водой без осаждения смолы. Сухую смолу получают сушкой в распылительной или валковой сушилке. Смола отверждается при действии к-т. Водн. р-ры смолы можно применять в качестве клеев, дубителей, диспергаторов, защитных коллоидов, а также для обработки тканей. Отверждаемые продукты при дальнейшей конденсации еще сохраняют растворимость в воде. М. А.

44961 П. Способ получения продуктов конденсации. Веглер, Кюртен (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Wegler Richard, Curten Theodor) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 875724, 7.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 4, 895 (нем.)]

Плавкие и способные к дальнейшей конденсации искусств. смолы получают в присутствии кислых катализаторов при р-ции CH_2O и смеси алкилированных ароматич. углеводородов и ароматич. оксисоединений, замещенных в орто- или пара-положении углеводородными радикалами, причем хотя бы одно из трех возможных мест замещения должно быть свободным. Напр., 1080 *г* *п-трет*-бутилфенола, 3200 *г* 30%-ного р-ра CH_2O и 910 *г* H_2SO_4 (60° Bé) нагревают в автоклаве (6 час., 118°), получая 2360 *г* желтого вязкого масла. М. А.

44962 П. Фенольальдегидные смолы. Доллинг, Адамс (Phenol aldehyde resins. Doelling George L., Adams Kenneth H.) [Mississippi Valley Research Lab., Inc.]. Канад. пат. 502664, 18.05.54

Способ получения нерастворимой термореактивной смолы состоит в том, что термопластичная смола содержащая в основном простые эфирные связи, обрабатывается в щел. среде альдегидами или гексаметилентетрамином. Термопластичная смола получается при взаимодействии в щел. среде эквимолекулярных кол-в алифатич. дигалогенидов и фенолов ф-лы $RC_6H_3(OH)_2$, где R — H, ацил или алкил, содержащий $\leqslant$6 атомов С, напр. резорцина или смесей, содержащих $\geqslant$35 мол.% резорцина. Образующаяся полиэфирная смола имеет мол. в. 500—2000. Алифатич. дигалогениды (β, β'-дихлордиэтиловый эфир, тригликольдихлорид) состоят только из атомов С, Н, О, галоидов и не содержат сложноэфирных и других реакционноспособных групп, кроме атомов галоида, которые связаны с различными атомами С, соединенными в свою очередь с другими атомами одинарной связью. Молекула дигалогенидов содержит $\leqslant$ 6 атомов С. Б. К.

44963 П. Способ получения продуктов конденсации мочевины с формальдегидом. Дозе, Блетнер (Verfahren zur Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten. Dohse Hans, Blättner Hermann) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik, G. m. b. H]. Пат. ФРГ 906374, 11.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5187—5188 (нем.)]

Предлагаемый способ отличается тем, что первую стадию конденсации мочевины, монофенилтиомочевины и CH_2O (также в присутствии тиомочевины, дициандиамида или меламина), проводят при 40—60° и pH 6—7,5, а перед концом конденсации с помощью неорганич. и органич. к-т устанавливают pH $\sim$2—6. При подкислении можно прибавлять фенол или его гомологи. Пресскомпозиции из этих смол имеют улучшенные физ. свойства. М. А.

44964 П. Способ получения смолообразных полиметиленоксиамидных продуктов конденсации. Таттерсалл (Verfahren zur Herstellung von harzartigen Polymethylenoxyamid — Kondensationsprodukten. Tattersall Harold James) [Lewis Berger and Sons Ltd]. Пат. ФРГ 901593, 14.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 20, 4502 (нем.)]

α-Оксинитрилы гидролизуют и конденсируют в кислом водн. р-ре (особенно при pH 4,6) в присутствии CH_2O (или его полимеров), после чего продукт р-ции этерифицируют с помощью органич. к-ты или ее ангидрида при 120—160°. В реакционной смеси могут присутствовать также фенолы, мочевина или меламин. Напр., к водн. р-ру CH_2O и метабисульфита добавляют KCN. После р-ции вводят H_2SO_4 и нагревают до 100°. После отделения калийных солей и обесцвечивания с помощью угля удаляют воду отгонкой и нагреванием до 160°. Полученная твердая стекловидная масса растворима в абсорбционной воде, но становится негигроскопичной после нагревания с бензойной, коричной, линолевой, малеиновой, себациновой или

адипиновой к-той или фталевым, малеиновым или янтарным ангидридом. Конечные продукты применяют для получения литых или прессованных изделий, для покрытий или клеев. М. А.

44965 П. Способ получения линейных продуктов поликонденсации, содержащих амидогруппы в цепи. Шлак (Verfahren zur Herstellung von linearen Polykondensationsprodukten mit Amidgruppen in der Kette. Schlack Paul) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 898966, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 18, 4048 (нем.)]

Продукт р-ции, полученный в результате взаимодействия эфира угольной к-ты и гликоля с соединением, содержащим, кроме одной группы NH_2, еще другие, способные к ацилированию группы (OH, SH или NH_2), обрабатывают дифункциональными ацилирующими в-вами, реагирующими с OH-, SH- или NH_2-группами без образования воды. Компоненты р-ции берутся в эквимолекулярных кол-вах. Напр., триметиленкарбонат сначала конденсируют с гексаметилендиамином или 6-аминогексанолом, а затем с гексаметилендиизоцианатом или дифениловым эфиром адипиновой к-ты. Полимеры применяют для пропитки, изготовления пленок и волокна. М. А.

44966 П. Сополимеры α-аминокислот. Мак-Доналд, Шрейбер (Alpha-amino acid copolymers. MacDonald Robert Neal, Schreiber Richard Seyfarth) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2671772, 9.03.54

Патентуется смешанный полиамид, содержащий в нерегулярной последовательности остатки моноаминомонокарбоновой к-ты с первичной аминогруппой и атомом H при α-атоме C и остатки моноаминомонокарбоновой к-ты со вторичной аминогруппой и атомом H при α-атоме C. Полиамид содержит 0,5—80 связанных остатков первичных аминокислот на 1 остаток вторичных аминокислот, причем большая часть остатков аминокислот содержит разветвленную алкильную группу при пептидной связи $>N-C(CO-)<$. Полиамид содержит также 4—8 атомов C на 1 атом N и по крайней мере один остаток α-аминокислоты (содержащей при пептидной связи только одновалентные органич. радикалы не более чем с 6 атомами C) на каждые 4 остатка аминокислоты, содержащей при пептидной связи одновалентный органич. радикал с числом атомов $C>6$. Я. К.

44967 П. N-карбангидрид 2-амино-4,6,6-триметилэнантовой кислоты и его полимеры. Мак-Дональд (N-carboanhydride of 2-amino-4,6,6-trimethylheptanoic acid and polymers therefrom. MacDonald Robert N.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 501450, 13.04.54

Патентуются линейные полимеры, элементарные звенья которых представляют собой остатки α- или β-моноаминомонокарбоновой к-ты, из которых $\geqslant 10\%$ (в частности, $\geqslant 50\%$) отвечают ф-ле $[(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)CH_2CH(NH-)CO-]$; эти полимеры получают, напр., нагреванием (с потерей CO_2) N-карбангидридов α- или β-аминокарбоновых к-т, содержащих $\geqslant 10\%$ 2-амино-4,6,6-триметилэнантовой к-ты. В частности, патентуется линейный полиамид, содержащий остатки *dl*-аланина и $\geqslant 10\%$ элементарных звеньев указанной выше формулы. Я. К.

44968 П. Процесс и устройство для непрерывного получения высокополимеров (Process and device for the continuous preparation of highly polymeric compounds) [N. V. Onderzoekingstituut Research]. Англ. пат. 705029, 3.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 10, ii536 (англ.)]

Горизонтальную струю мономера, напр. капролактама, вместе с 0,1% H_3PO_4 и 5% H_2O направляют в нагретом состоянии в открытый канал, находящийся внутри сосуда. Поток останавливается, когда прекращается выделение газов и паров, и выгрузка готового продукта производится в вертикальном направлении. М. Л.

44969 П. Полимеры из полиэфиров, модифицированных полиизоцианатами (Polymeric products derived from polyisocyanate-modified polyesters) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 700608, 9.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 11, 6741—6742 (англ.)]

Способ получения полимеров из полиэфиров, модифицированных полиизоцианатами, отличается тем, что полиэфир из дикарбоновых к-т и гликолей обрабатывают диизоцианатом и затем гликолем. Напр., 1000 ч. полиэфира из 1,2-пропиленгликоля и адипиновой к-ты (с 1,5 вес.% OH-групп) сушат в вакууме (12 *мм*) при 130° и обрабатывают 1,5-нафталиндиизоцианатом, после чего добавляют 30 ч. триэтиленгликоля. Мягкий материал, полученный после вальцевания и прессования, имеет предел прочности на разрыв 158 *кГ/см*², удлинение при разрыве 925%, остаточное удлинение 12%, удлинение 300% при нагрузке 22 *кГ/см*², твердость по Шору 68 и эластичность — 41% высоты падения при упругом отскоке. П. П.

44970 П. Полимеры из полиэфиров, модифицированных полиизоцианатами (Polymeric products derived from polyisocyanate-modified polyesters) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 700611, 9.12.53 [Chem Abstrs, 1954, 48, № 11, 6742 (англ.)]

Полиэфиры из дикарбоновых к-т и гликолей обрабатывают полиизоцианатом (100—600% избытка) и образующийся продукт подвергают р-ции с органич. диамином, взятым в кол-ве 25—100% от свободных изоцианатных групп полиэфира. Напр., 2 *кг* полиэфира из 1,2-пропиленгликоля и адипиновой к-ты (гидроксильное число 53) высушивают и обрабатывают 760 *г* толуилендиизоцианата; через 15 мин. добавляют 790 *г* 3,3'-дихлорбензидина, и полученный продукт формуют в виде плит. Материал имеет предел прочности на разрыв 106 *кГ/см*², удлинение при разрыве 92%, остаточное удлинение 46%, твердость по Шору 95. Л. П.

44971 П. Способ получения пластмасс — производных полимочевины (Verfahren zur Herstellung von Polyharnstoffderivatmassen) [Nederlandse Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek ten Behoeve van Nijverheid, Handel en Verkeer in den Haag]. Австр. пат. 178201, 15.09.53

Двуступенчатый способ получения линейных полиамидов состоит в том, что соли тиокарбаминовой к-ты, получаемые взаимодействием COS с соединениями, содержащими две связанные алифатич. цепью первичные аминогруппы, нагревают сначала (в отсутствие р-рителя и без плавления) при т-ре $\leqslant 120°$ при хорошем перемешивании до полного отщепления H_2S, а затем при т-ре $\geqslant 150°$. В целях сохранения эквивалентного соотношения реагирующих групп, первую стадию процесса можно проводить либо в вакууме (что приводит к улетучиванию избыточного диамина), либо под давлением в автоклаве (что приводит к взаимодействию свободных COS и диамина). Так, при нагревании тиокарбаминового производного декаметилендиамина последовательно 2 часа при 80°, 2 часа при 110°, 2 часа при 140—150°, 16 час. при 180° и 2—10 час. при 200—220° образуется полидекаметиленмочевина, которая при 235—240° дает прядомый плав, из которого можно получать волокно, хорошо вытягивающееся в холодном состоянии. Для р-ции можно также применять смеси различных солей. Я. К.

44972 П. Способ получения линейных высокополимеров. Шлак (Verfahren zur Herstellung von linearen Hochpolymeren. Schlack Paul). Пат. ГДР 5074, 15.09.54

Высокомолекулярные линейные полимеры, имеющие, кроме различных активных концевых групп (напр., OH-групп), также конечные COOH-группы, обрабатывают при нагревании окисью этилена в присутствии р-рителей (C_6H_5Cl, *о*-дихлорбензола, анизола, диэтилцианамида, α-пирролидона или метилэтилсульфона) и (или) катализаторов ($ZnCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$, камфорсульфоновой к-ты, изохинолина) для этерификации COOH-групп с последующим взаимодействием продуктов р-ции с диизоцианатами. Исходными в-вами могут быть также полиамиды, в которых NH_2-группы замещены кислотными остатками двуосновных к-т. Напр., 1 ч. полиэфира из хлорангидрида терефталевой к-ты и тетраметиленгликоля (мол. в. 4000), выделяющего при нагревании до 230° в течение 3 час. 0,15% CO_2, растворяют в тройном кол-ве N-метил-α-пирролидона. В р-р пропускают в течение 2 час. при избыточном давл. 100 *мм* вод. ст. слабый ток окиси этилена. По охлаждении полимер размалывают и два раза кипятят с водой. Продукт имеет т. пл. 200° и при р-ции с дициклогексилметан-4,4′-диизоцианатом образует полиуретан. Ю. В.

44973 П. Способ получения высокомолекулярных полидиметилсилоксанов. Мак-Грегор, Уоррик (Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Dimethylpolysiloxanen. McGregor Rob Roy, Warrick Earl Leathen) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 891330, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 20, 4503 (нем.)]

Жидкие полидиметилсилоксаны полимеризуют при т-ре ⩽250° с ∼1—2% безводн. B_2O_3 и при энергичном перемешивании. Продукты р-ции обладают вязкостью ⩾8500° E при 30°. Я. К.

44974 П. Замещенные кремнийорганические соединения и их получение. Деккер, Хольц (Composés organo-siliciques porteurs de substituants et leur fabrication. Decker R., Holz H.). Франц. пат. 1040144, 13.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8914—8915 (нем.)]

Полиэтоксисиланы, полиалкокси- или полиарилоксисиланы обрабатывают Na, Li, Ca, Mg или их сплавами и хлорированным углеводородом или же продуктом р-ции этих металлов с галоидопроизводным. Для р-ции применяют силоксаны, которые содержат OCH_3-, OC_2H_5- или OC_6H_5-группы, и радикалы ф-лы CH_3 или C_2H_5, непосредственно связанные с атомом Si. Можно также использовать силоксаны, содержащие несколько Si — C-связей. В случае одной Si — C-связи атом Si связан также с группами OR или атомом H. Так, напр., 35 *г* в-ва ф-лы $(-Si(CH_3)(C_2H_5)-O-Si(CH_3)_2-O-)_n$ растворяют в 100 *мл* бзл., добавляют 31 *г* C_6H_5Cl и 12 *г* Na и нагревают смесь 24 часа при 70—80°. NaCl отделяют фильтрованием или осторожной обработкой разб. к-той и органич. слой фракционируют. Жидкий фенилметилсилоксановый полимер (30—40 *г*) имеет т. кип. 170—370° и отличается исключительной теплостойкостью. Получаемые полимеры применяют в качестве смол, лаков и масел. Я. К.

44975 П. Производство силоксановых полимеров. Кларк (Manufacture of siloxane polymers. Clark H. A.) [Dow Corning Ltd]. Англ. пат. 710319, 9.06.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 9, 413 (англ.)]

Способ получения силоксановых полимеров, исключающий гидролиз, необходимый при получении полимеров из галоидсиланов, состоит в обработке соответствующего алкоксисилана безводн. галоидоводородной к-той при т-ре ⩾50° в присутствии $FeCl_3$. Так, метилтриэтоксисилан и диметилдиэтоксисилан образуют (с выделением диэтилового эфира) легкокипящие жидкие полиорганосилоксаны, которые можно конденсировать обычными способами и получать масла, смолы и эластомеры. Я. К.

44976 П. Смесь полиорганосилоксанов и политетрафторэтилена. Саффорд, Бьюк (Organopolysiloxane-polytetrafluorcethylene mixtures. Safford Moyer M., Bueche Arthur M.) [General Electric Co.]. Пат. США 2710290, 7.06.55

Композиция представляет смесь из отверждаемых при нагревании в твердое эластичное состояние полиорганосилоксанов и малых кол-в твердого политетрафторэтилена, диспергированного в полиорганосилоксане в форме случайно распределенных волокон. Полиорганосилоксан содержит одновалентные углеводородные радикалы, соединенные с атомом Si связью C — Si; кол-во органич. радикалов на один атом кремния составляет 1,98—2,25. Б. К.

44977 П. Алкидные смолы (Alkyd resins) [Lewis Berger and Sons Ltd]. Австрал. пат. 163900, 21.07.55

Для произ-ва алкидной смолы смесь многоосновной к-ты, многоатомного спирта, ненасыщ. одноосновной алифатич. к-ты и полисилоксана, содержащего гидролизуемые группы или атомы, нагревают до завершения этерификации. Алифатич. к-ту можно сополимеризовать с полимеризуемыми олефиновыми мономерами до, в период или после р-ции этерификации. Б. К.

44978 П. Получение полиорганотитаносилоксанов. Бойд (Organo titanium silicon copolymer preparation. Boyd Thomas) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2716656, 30.08.55

Способ получения смешанных полимеров состоит в том, что р-р органич. производных ортотитановой к-ты и кремнийорганич. соединений в безводн. р-рителе вводят при сильном перемешивании в смесь воды с избытком органич. р-рителя, который хотя бы частично растворяет воду. Кол-во воды составляет 0,5—1,5 моля на 1 моль гидролизуемой смеси. Исходное кремнийорганич. соединение имеет ф-лу $Si(OR)_nR_{4-n}$, где R — одновалентный углеводородный радикал и *n* — целое число от 1 до 4. Органич. производное ортотитановой к-ты имеет ф-лу $Ti(OR)_4$, $Ti[OC(=O)R']_4$ или $Ti[NR''-(R''')]_4$, где R — одновалентный углеводородный радикал, R′ — алкил или арил, R″ — H, алкил или арил и R‴ — алкил или арил. А. Ж.

44979 П. Отделка стеклянных волокон. Филипс, Билфелд (Apprêtage de fibres de verre. Philipps Thomas E., Bielfeld Lawrence P.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Франц. пат. 1061247, 9.04.54 [Verres et réfract., 1954, **8**, № 5, 258 (франц.)]

Предлагается применить шлихтовку стеклянных волокон с целью придания их поверхности хорошей адгезии к пластическому материалу. Шлихта состоит из смолы, образующей пленку, и полисилоксанолята, растворимого в воде. В качестве смолы может применяться поливинилацетат, сополимер бутадиена их стирола, или полиакриловая смола. В качестве полисилоксанолята может применяться винилполисилоксанолят натрия, аллилполисилоксанолят аммония или калия или диаллилполисилоксанолят натрия. С. Б.

44980 П. Тиосульфенилхлориды и -бромиды и получаемые из них полимеры. Пролл (Thiosulfeny chlorides and bromides and polymers made therefrom. Proell Wayne A.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2684952, 27.07.54

Полимерные органич. тетрасульфиды, содержащие повторяющиеся элементарные звенья — ZCH_2S_4— (в которых, по меньшей мере, один атом S связан координационной связью, а Z — 2-валентный алифатич., тиоалифатич., оксиалифатич. или гидроксилсодержащий алифатич. углеводородный радикал, непосредственно связанный с группой CH_2 атомом C, который соединен по меньшей мере с одним атомом H), обрабатывают Cl или Br при т-ре от —50° до 25° в присутствии инертного р-рителя. Образующиеся *бис*-тиосульфенилгало-

гениды имеют ф-лу $XSSZCH_2SSX$, где Z — вышеуказанный 2-валентный радикал, а X—Cl или Br. Я. К.

44981 П. Полимеры на основе эфиров органофосфиновых кислот, содержащие остатки фосфорной кислоты Кувер, Мак-Колл (Polymeric organophosphonates containing phosphato groups. Coover Harry W., Jr, McCall Marvin A.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2716101, 23.08.55

Полимеры указанного состава получают при нагревании смеси, содержащей 50,0 мол.% диоксиароматич. соединения (диоксибензола, диоксидифенила или диоксидифенилсульфона), 0,1—49,5 мол.% в-ва ф-лы $RP(=O)Cl_2$ и 0,1—49,5 мол.% производного фосфорной к-ты (хлорокиси фосфора, фенилдихлор-, дифенилхлор-, трифенил- или трикрезилфосфата). Нагревание проводят при 90—300° в присутствии безводн. галогенида щел.-зем. металла до завершения р-ции. В ф-ле R — алкил или хлоралкил, содержащий 1—12 атомов C, циклогексил, фенил или толил. А. Ж.

44982 П. Связующее на основе смолы из фурфурилового спирта, содержащее кислый катализатор. Симор, Деш (Acid-catalyzed furfuryl alcohol resin bonding material. Seymour Raymond B., Desch Robert P.) [The Atlas Mineral Products Co.]. Пат. США 2669552, 16.02.54

Связующее содержит смолу на основе фурфурилового спирта и формальдегида, порошкообразный инертный наполнитель, содержащий также 2—10 вес.% сульфаминовой к-ты, и кислый отвердитель (0,3—3 вес.% серной к-ты, 1,5—7 вес.% бисульфата Na, 1,5—6 вес.% *n*-толуолсульфохлорида или 0,75—4 вес.% алкансульфокислоты, имеющей 2—14 атомов C). Весовое отношение наполнителя к смоле составляет 2,5—1 : 1. Б. К.

44983 П. Способ повышения стойкости синтетических смол при хранении (Verfahren zur Verbesserung der Lagerbeständigkeit von Kunstharzen) [Chemische Werke Albert]. Австр. пат. 178200, 10.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8914 (нем.)]

Для повышения стойкости (при хранении) синтетич. смол, полученных взаимодействием алкоголятов трех- и поливалентных металлов или их галогенидов с таутомерно реагирующими соединениями (в частности, смол с молекулярным соотношением металл : таутомерно реагирующее соединение >1 : 1,5), к ним добавляют небольшие кол-ва высыхающих или полувысыхающих масел. Так, 1000 вес. ч. $(C_4H_9O)_3Al$ кипятят с 528 вес. ч. ацетоуксусного эфира продолжительное время с обратным холодильником и, после отгонки летучих в вакууме, добавляют к 950 вес. ч. полученной смолы 50 вес. ч. сырого льняного масла. Я. К.

44984 П. Способ и приспособление для глубокой печати с помощью эластичных пленок из искусственных смол. Эккелль (Verfahren und Vorrichtung zum Bedrucken von elastischen Kunststoff-Folien im Kupfertief-druck- und Relief-Verfahren. Eckell Johannes). Пат. ФРГ 900223, 21.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4046 (нем.)]

Способ отличается тем, что в процессе печатания, особенно многокрасочных рисунков, пленка укладывается на валке пресса, являющемся всасывающим валком, так что не может произойти растяжение пленки. К. П.

44985 П. Способ стабилизации пластмасс, содержащих бензилцеллюлозу. Зимон (Verfahren zur Stabilisierung von benzylcellulosehaltigen Massen. Simon Walter Eduard Asmus) [Deutsche Werke Kiel A.-G.]. Пат. ФРГ 886662, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6619 (нем.)]

Бензилированную древесину или солому или содержащую лигнин бензилцеллюлозу, после пластификации, обрабатывают на горячих каландрах до тех пор, пока не исчезнет запах альдегида. Ю. В.

44986 П. Термопластичные композиции (Thermoplastic compositions) [The Dow Chemical Co.]. Австрал. пат. 154429, 24.12.53

Композиция содержит 45—65 вес.% не растворимой в воде и не термопластичной метил-, метилоксиэтил-, метилоксипропил-, оксиэтил- или оксипропилцеллюлозы, 27—45 вес.% пропиленгликоля и 10—17% глицерина. Точные соотношения компонентов определяются площадью на диаграмме трехкомпонентной смеси, приложенной к описанию патента. Я. К.

44987 П. Растворители, агенты набухания и желатинизации и пластификаторы. Эндрес (Lösungs-, Quellungs-, Gelatinierungs- und Weichmachungsmittel. Endres Rudolf [Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 901348, 11.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 32, 7300 (нем.)]

Растворители и пластификаторы для поливинилхлорида и хлоркаучука состоят из свободных Cl-содержащих алифатич. карбоновых к-т не менее чем с 4 атомами C, напр. из производных капроновой, каприловой, пеларгоновой, каприновой, или смесей жирных к-т с 4—7, 4—9 или 7—9 атомами C, к-т кокосового масла или спермацетового жира или жирных алкоксикислот. Я. К.

44988 П. Композиции из смол. Эмерсон, Лонгли (Resinous compositions. Emerson W. S., Longley R. I., Jun.) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 715995, 22.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 4, i 670 (англ.)]

Композиции содержат ≥70% полимера или сополимера винилхлорида, пластифицированного смесью сложных эфиров, получаемых в результате полной этерификации диэтиленгликоля смесью 10—50% алифатич. моноолефиновой одноосновной к-ты, содержащей 10—20 атомов C (напр., олеиновой к-ты), и бензойной (или толуиловой) к-ты. Е. Х.

44989 П. Пластификатор. Ивакири (Plasticizing agent. Iwakiri Kazuyoshi) [Asahi Glass Co.]. Япон. пат. 4470, 9.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 16, 9748 (англ.)]

$(C_3H_7)_2CO$, получаемый при сухой перегонке 17 *кг* пропионата Ca при 400—500°, промывают водн. р-ром Na_2CO_3 и гидрируют в присутствии Ni 0,03 *кг* H при 150—190° и 100—150 *ат*; в результате получают 0,7 *кг* $C_7H_{15}OH$. Последний нагревают с 0,56 *кг* o-$C_6H_4(COOH)_2$ в присутствии 3% смеси H_2SO_4 и HCl. Получают 1 *кг* o-$C_6H_4(COOC_7H_{15})_2$, т. кип. 210—240°/4,5 *мм*, т. пл. <40°. Е. Х.

44990 П. Пластифицированные композиции из виниловых смол. Бранднер, Хантер (Plasticized compositions of vinyl resins. Brandner J. D., Hunter R. H.) [Atlas Powder Co.]. Англ. пат. 721424, 5.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 4, 153 (англ.)]

Композиция содержит поливинилхлорид или сополимер винилхлорида и винилацетата (имеющий ≤15% винилацетата) и 15—67% (от веса смолы) первичного и вторичного пластификатора, причем содержание вторичного пластификатора составляет 5—25% от веса смолы и ≤50% от общего веса пластификаторов. Вторичный пластификатор имеет ф-лу $C_6H_5O(C_nH_{2n}O)_xCOR$, где $n = 2$ или 3, $x = 1$ или 2, $n + x \leq 4$, а COR — остаток олеиновой или лауриновой к-ты или к-ты таллового масла, когда $n + x = 3$, и остаток жирн. к-ты, содержащ. 12—18 атомов C, когда $n + x = 4$. Я. К.

44991 П. Растворители, пластификаторы и агенты желатинизации и набухания для аминопластов. Эндрес (Lösungs-, Weichmachungs-, Gelatinierungs- und Quellungsmittel für Aminoplaste. Endres

Rudolf) [Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 893261, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 22, 4956 (нем.)]

Предлагаемые в-ва состоят из простых моноэфиров многоатомных алифатич. спиртов и циклоалифатич. спиртов, содержащих не менее 8 атомов С (напр., глицеринмоноциклогексиловый или глицеринмонооктиловый эфиры). Применяются при получении лаков и пропиточных составов для бумаги и тканей. М. А.

44992 П. Пластификаторы для целлюлозы и регенерированной целлюлозы. Кведфлиг (Weichmachungsmittel für Cellulose und regenerierte Cellulose. Quaedvlieg Mathieu) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 924627, 7.03.55

В качестве пластификаторов целлюлозы предлагаются производные бигуанида, содержащие алифатич. радикалы с гетероатомами в цепи, напр., соединения типа $RNHC(=NH)NHC(=NH)NH_2$, где $R - C_{17}H_{35}C\cdot(=O)NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2-$ или $C_{17}H_{35}COO(CH_2)_2-$. А. П.

44993 П. Способ улучшения теплостойкости галоидсодержащих высокополимеров (Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 883499, 20.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 24, 5409 (нем.)]

В качестве стабилизаторов используют небольшие кол-ва имеющего щел. р-цию соединения щел. или щел.-зем. металла (сода) и спирта, не содержащего основных групп (октадециловый спирт, метанол). М. А.

44994 П. Термостойкие массы из поливинилиденхлорида и других полимерных галоидоуглеводородов. Рейн (Wärmestabile Massen aus Polymerisaten des as. Dichloräthylens sowie anderer polymerer Halogenkohlenwasserstoffe. Rein Herbert). Пат. ГДР 5014, 10.03.54

Для повышения термостабильности поливинилиденхлорида и других полимерных галоидоуглеводородов (поливинилхлорида, полихлоркаучука) при горячем формовании в полимеры вводят α-ненасыщ. кетоны, которые играют роль стабилизаторов и пластификаторов. Для этой цели пригодны окись мезитила, бензальацетон, дипнон, фурфуролацетон, дибензальацетон, хлорбензальметилэтилкетон, пирон, производные кето-1,4-дигидробензола и другие соединения с группой $=CRCO-CR_3$ или $=CRCOCR=$, где R — H или любой органич. радикал. Эти в-ва совместимы с полимерами в любых соотношениях, что позволяет вводить их в композицию для целей пластификации и стабилизации до 30—40%. Их можно смешивать с порошкообразным полимером перед формованием при повышенной т-ре в смесителе или на вальцах; их можно также прибавлять к галоидоуглеводородам перед полимеризацией или к частично полимеризованным мономерам. Так, сополимер из 85 ч. $CH_2{=}CCl_2$ и 15 ч. $CH_2{=}CHCl$ смешивают с 2% форона (или дибензальдиэтилкетона); полученный продукт можно формовать при 160—175°. Я. К.

44995 П. Способ и аппарат для изготовления распределительных щитов (Method and apparatus for the manufacture of electrical distribution boards) [Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd]. Англ. пат. 695922, 19.08.53

Патентуется термореактивная жидкая композиция, содержащая (в %) 37 виниловой смолы (поливинилхлорид или сополимер винилхлорида и винилацетата), 24 смолообразного пластификатора (эфира многоосновной к-ты и многоатомного спирта или полистирола), 19 пластификатора типа диоктил-, дибутил- или дигексилфталата, 9 стабилизатора (стеарата, силиката или фосфата Pb, окиси Sb, металлич. Pb или их смеси) и 11 наполнителя типа $CaCO_3$. Я. К.

44996 П. Стиральная резина из каучукоподобных искусственных смол и способ ее изготовления. Груселль (Raderämne av gummiliknande konstharts och framställning av detsamma. Grusell E. A.) [Aktiebolaget Kontrollinstrument]. Швед. пат. 139913, 14.04.53

Стиральная резина состоит из каучукоподобной искусств. смолы (С) и р-рителя (Р) или пластификатора (П). Смесь С и Р или П неполностью желатинирована. Р или П применяют такого типа и желатинируют при такой т-ре, чтобы полученная смесь С с Р или П обладала большей прочностью на истирание, чем С. В случае применения поливинилхлорида в качестве С и дибутилфталата в качестве П смесь желатинируют при 100—110°. К. Г.

44997 П. Резинка для стирания. Очоа (Eraser. Ochoa Alfonso A.). Пат. США 2676160, 26.04.54

Резинка для стирания содержит (в вес. ч.): 1000 поливинилхлорида, 1400 диоктилфталата, 300 октилдифенилфосфата, 200 диоктилазелаината и 30 стабилизатора. С. Б.

44998 П. Смола на основе метилолацетона и способ пропитки тканей этой смолой. Миллер, Скофилд (Methylol acetone resin precondensate and method of impregnating fabrics therewith. Miller William S., Schofield James S.) [The Calico Printers' Association Ltd]. Пат. США 2711971, 28.06.55

Способ непрерывной обработки ткани при одновременном украшении ее механич. путем состоит в том, что ткань пропитывают водно-щел. р-ром мономерного метилолацетона, высушивают при т-ре $\leqslant 80°$ до определенной влажности, механически обрабатывают и нагревают при 100—150° для конденсации и полимеризации метилолацетона. Для украшения ткань каландрируют, глянцуют или подвергают тиснению без окрашивания и размягчения. Мономерный метилолацетон представляет собой жидкий сироп и получается при р-ции 4 молей формальдегида с 1 молем ацетона при т-ре $< 50°$, в присутствии 0,625—0,1 моля водн. р-ра гидроокиси щел. металла в начальной стадии. Мономер содержит 1—4 метилольные группы на молекулу ацетона и имеет уд. в. 1,07—1,12 при содержании воды, которая присутствует в формальдегиде, используемом для р-ции в виде 37%-ного водн. р-ра. Б. К.

44999 П. Гофрированные слоистые пластические материалы и метод их производства. Гонда, Ходж (Method of manufacturing corrugated plastic laminates, and the products of such manufacture. Gonda D., Hodge A. A.) [Holoplast, Ltd]. Англ. пат. 716702, 13.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i 674 (англ.)]

Для изготовления гофрированных слоистых материалов, отличающихся кислото-, огне- и атмосферостойкостью и высокой уд. прочностью, лакированные или пропитанные термореактивной смолой листы (напр., из крафт-бумаги) гофрируют, укладывают в пакет и прессуют в форме, обеспечивающей получение гофра. Е. Х.

45000 П. Синтетическая пластичная пленка. Вогт (Synthetic plastic film tape. Vogt Clarence W.). Пат. США 2687978, 31.08.54

Лента из синтетич. пластичного материала с высокой разрывной прочностью имеет кромку с многочисленными параллельными ступенчатыми надрезами, каждый из которых наклонен под острым углом к кромке. Угол наклона и длина разреза таковы, что проекция внутреннего конца каждого продольного разреза на соседнюю кромку по крайней мере в области взаимного

пересечения сопряженных проекций образует вдоль длины ленты слабые точки, которые существенно понижают прочность ленты. З. И.

45001 П. Светопроницаемый материал (Lichtdurchlässiger Körper) [Siegfried Keller & Co. Plyglass Ltd]. Швейц. пат. 290206, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 30, 6804 (нем.)]

Материал состоит из двух параллельных пластин из светопроницаемого в-ва (напр., из стекла, прозрачной пластмассы и т. п.), между которыми находится скрепленный с одной или обеими пластинами слой из светопроницаемых волокон (напр., слой войлока или ткани из стеклянных, искусств. или т. п. волокон); в качестве связующего применяются акриловые эфиры, полимеры стирола и т. п. Я. К.

45002 П. Листовой материал, покрытый пластичным клеящим веществом. Гопферт, Канфилд (Pressure sensitive adhesive coated sheet material. Goepfert George J., Canfield Howard M.) [The Carborundum Co.]. Пат. США 2667436, 26.01.54

Патентуется листовой материал, покрытый по меньшей мере с одной стороны пленкой пластичного клея и защитным листом, состоящим из пигментированного полиэтилена. Защитный лист тиснен в виде отдельных параллелограммов, лежащих в основном в одной плоскости и соединенных друг с другом возвышающимися ребрами, и приклеен другой стороной поверхности подложки таким образом, чтобы ребра были обращены наружу. Пластичная клеящая пленка имеет форму параллелограммов, разделенных углублениями. Эти параллелограммы соответствуют параллелограммам защитного листа. Углубления и ребра на листах образуют каналы, ведущие к краю материала; через них могут улетучиваться газы, заключенные между листами, вследствие чего материал практически не имеет вздутий и пузырей. М. Г.

45003 П. Способ получения неклейких или малоклейких аппретур, искусственной кожи или других плоских изделий из пластмасс. Шёллер (Verfahren zur Herstellung von nicht oder wenig klebenden filmartigen Kunststoffappreturen, Kunstleder oder anderen flächenartigen Kunststoffgebilden. Schöller Conrad) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 897989, 26.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 22, 4960 (нем.)]

Указанные изделия обрабатывают водн. р-ром колл. кремневой к-ты и высушивают. Такая обработка особенно пригодна для изделий из полимеров производных акриловой к-ты, виниловых эфиров, бутадиена, изобутилена и т. п. Я. К.

45004 П. Способ усиления поверхности изделия из пластмассы посредством ткани (Procédé pour le renforcement en surface d'une pièce en matière plastique au moyen d'un tissu) [Technique du Verre Tissé]. Франц. пат. 1082164, 27.12.54 [Verres et réfract., 1955, 9, № 2, 105—106 (франц.)]

Для указанной цели применяется ткань, одна из поверхностей которой имеет выпуклую узловатую сетку. Этой поверхностью ткань соприкасается с жидкой или пастообразной смолой, в результате чего узелки проникают внутрь смолы, которая прочно их скрепляет. Можно применять ткань из стеклянных нитей с узелками окружностью 8 *мм* через каждые 16 *мм*. Смола может представлять собой пеноматериал из винилхлорида или производных целлюлозы. Я. К.

45005 П. Граммофонные пластинки, обработанные для избежания образования статического электричества, и способ их производства. Эйзен (Destaticized phonograph records and method for producing same. Eisen John B.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2680080, 1.06.54

Поверхность граммофонных пластинок из пластмассы тщательно смачивают соответствующим р-ром и высушивают. Для обработки применяют р-ры, содержащие 0,5—5,0 вес.% моноалкиламинов или хлористого диалкилдиметиламмония, в котором алкильные группы являются производными смеси спиртов, состоящей (в %) из 8 октилового, 9 децилового, 47 додецилового, 18 тетрадецилового, 8 гексадецилового и 10 октадецилового спирта. Б. К.

45006 П. Производство поляроидов. Бинда (Process for the manufacture of light-polarizing sheets. Binda Frederick J.) [Polaroid Corp.]. Пат. США 2674159, 6.04.54

Для изготовления высокоэффективных стабильных и прочных поляроидов одну сторону тонкого листа из поливинилового спирта, поливинилацеталя или поливинилкеталя обрабатывают кислым дегидрирующим катализатором. Обработанный лист нагревают для образования виниленовых групп и одновременно растягивают для ориентации молекул. К необработанной поверхности находящегося под растяжением листа приклеивают прозрачную подложку-поляроид из целлюлозного пластика, покрытого клеем на основе поливинилового спирта, обрабатывают ее горячим р-ром, содержащим борную к-ту и буфер (бура, NaOH или KOH), и высушивают материал. Е. Г.

45007 П. Способ распыления термопластичных смол с помощью пламени (Method of flame spraying thermoplastic resins) [Union Carbide & Carbon Corp.]. Англ. пат. 708352, 5.05.54 [Electroplat. and Metal Finishing, 1954, 7, № 11, 428 (англ.)]

Полиэтилен, поливинилбутираль, полиметилметакрилат (мол. в. ~ 600 000), полисульфидный каучук, полистирол или этилцеллюлозу в виде порошков с частицами, проходящими через сито 50 меш, но не проходящими через сито 100 меш, получают измельчением этих смол в замороженном состоянии в мельнице ударного типа. Порошкообразный полимер распыляют с помощью кислородо-газовой смеси, защищая порошок от пламени кольцевой струей негорючего охлаждающего газа; скорость движения газов и смолы регулируют таким образом, чтобы смола плавилась главным образом на покрываемой поверхности. Я. К.

45008 П. Способ печатания по термопластичным пластмассам. Дорнбуш (Verfahren zum Bedrucken thermoplastischer Kunststoffe. Dornbusch Paul) [Dornbusch & Co.]. Пат. ФРГ 898908, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 38, 8679 (нем.)]

Для предотвращения искривления пленки во время печатания ее скрепляют с прижимным валом; для этого пленку нагревают до т-ры, при которой она становится липкой, или же применяют прижимный вал, покрытый липким каучуком, или вал со статич. зарядом, притягивающим пленку. Я. К.

45009 П. Пуговицы из коконов шелкопряда. Исикита (Buttons from silkworm cocoons. Ishikita Kiyoski). Япон. пат. 4517, 11.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11844 (англ.)]

Коконы вскрывают (надрезанием), прессуют в плоскую массу, которую с помощью виниловой смолы превращают в слоистый материал. Последний формуют в пуговицы, которые покрывают синтетич. смолой и отверждают. Я. К.

45010 П. Обработка натуральных и прессованных пробок для бутылок и сосудов. Хельмольд (Gebrauchsgegenstand aus Naturkork, Preßkork oder sogenenntem verschönten Kork, insbesondere zum Verschließen von Flaschen oder Gefäßen dienender Kork. Haelmold Eberhard) [W. Brodhage Korken- und Korkwarenfabrik]. Пат. ФРГ 889221, 7.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 12, 2735 (нем.)]

Пробка частично или полностью обтягивается или покрывается пленкой из эластичного материала, напр. полиамида, ацетата целлюлозы, смеси полиэфиров и диизоцианатов, полиэтилена, поливинилхлорида и т. п. При такой обработке сохраняются тепло-звукоизолирующие свойства, эластичность и малый уд. вес пробки и устраняется восприимчивость ее к хим. агентам, при одновременном увеличении механич. прочности на истирание. М. Б.

45011 П. Способ фильтрования. Геберт (Filtrierverfahren. Gebert Franz) [Gebert & Cie]. Пат. ФРГ 898440, 30.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 40, 9109 (нем.)]

Способ получения фильтрующего материала из пластмасс состоит в том, что реагирующие с альдегидами водорастворимые в-ва, дающие с водой пену (напр., сульфированные фенолы или фенолкарбоновые к-ты с насыщ. или ненасыщ. алкильными или алкоксигруппами, содержащими ≥ 8 атомов С или же алкилированные производные мочевины не менее чем с 12 атомами С), вспенивают вместе с альдегидами в водн. среде, затвердевшую пену высушивают, измельчают и прессуют в соответствии с желательн. величиной пор. Я. К.

45012 П. Катионообменные смолы. Ивакура, Судзуки (Cation-exchange resin. Iwakura Yoshio, Suzuki Isamu) [Tokyo Institute of Technology]. Япон. пат. 4637, 16.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 20, 12343 (англ.)]

Смесь (в *г*) 1 октаметилен-*бис*-(метакрилоксиэтил)-мочевины, 11 $CH_2=C(CH_3)COOH$ и 0,12 перекиси бензоила нагревают при 80° в течение 1 часа. Продукт промывают кипящим спиртом, в результате чего получают 80% нерастворимой смолы, которую кипятят в течение 3 час. с 50 *мл* 0,5 н. NaOH. Нерастворимый остаток обрабатывают 0,5 н. HCl. Катионообменная смола имеет обменную способность 0,34 *г* NaOH на 1 *г* смолы. Е. Х.

45013 П. Катионообменные смолы и способ их получения (Echangeurs de cations et procédé pour leur production) [Farbenfabriken Bayer A.-g.] Франц. пат. 1061918, 16.04.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 3, 475 (франц.)]

Способ состоит в сульфировании (предпочтительно в измельченном виде) неплавких твердых продуктов, получаемых нагреванием одного или нескольких полигалоидалкилов в присутствии одного или нескольких катализаторов типа Фриделя — Крафтса (и, при желании, в присутствии твердых углеводородов) с жидкими ароматич. и (или) гидроароматич. углеводородами или их жидкими производными, и (или) жидкими аралкильными соединениями, содержащими в молекуле один или несколько алифатич. и (или) ароматич. радикалов. Я. К.

45014 П. Клеи. Росс (Adhesives. Ross J. A.) [Bakelite Ltd]. Англ. пат. 711150, 23.06. 54[J. Appl. Chem., 1955, 5, № 1, i137 (англ.)]

Клей с повышенной водостойкостью содержит мочевиноформальдегидную смолу, 10% стабилизатора — растительного таннина, содержащего флобатаннин, напр., гамбир, квебрахо, мимозу, аваран или миртантаннин, и отверждающий агент (который можно в отдельности смешивать со стабилизатором и вводить перед употреблением). Так, смесь из 20 ч. таннина квебрахо, 20 ч. воды и 1 ч. $(NH_4)_2SO_4$ прибавляют к 100 ч. 66%-ного водн. р-ра смолы. Полученный клей применяют для произ-ва буковой фанеры в кол-ве 160 *г/м*². После склейки (1 час при ~20° и 10 мин. при 100° и 7 *кГ/см*²) материал имеет сопротивление срезу в сухом состоянии 27,4 *кГ/см*², а после 3 час. выдержки в воде при 70° — 21, 91 *кГ/см*²; если же таннин заменить пшеничной мукой, то соответствующие показатели составляют 27,58 *кГ/см*² и 14,28 *кГ/см*². М. Л.

45015 П. Фенольные клеи, модифицированные простыми эфирами целлюлозы и соединениями хрома. Кон (Chromium-cellulose ether modified phenolic adhesives. Cone Charles N.) [American-Marietta Co.]. Канад. пат. 504773, 3.08.54

Для получения быстро высыхающего клеящего состава термореактивную фенолформальдегидную смолу модифицируют 0,1—5,0 вес. ч. водорастворимого соединения хрома (напр., бихромата калия) и 0,1—10,0 вес. ч. растворимого в щелочи эфира целлюлозы (напр., метилцеллюлозы) с добавкой 200—1000 вес. ч. воды и щелочи, в требуемом для растворения кол-ве. Полученный клей обладает свойством быстро затвердевать и прочно склеивать фанеру. М. В.

45016 П. Способ получения клейких масс для нанесения на основу. Зальдитт (Verfahren zur Herstellung von klebenden Massen zum Aufstreichen auf Trägerstoffe. Salditt Ferdinand) [Lohmann KG Hamburg-Wandsbek]. Пат. ГДР 6287, 25.01.54

В качестве клейкой массы для произ-ва липких лент для технич. и медицинских целей применяют р-ры высокомолекулярных синтетич. каучукоподобных полимеров, обладающих клейкостью и эластичностью, в смоло- или маслоподобных полимерах такого же строения, но меньшего мол. веса. Для этой цели применяют поливинилбутиловый эфир различной степени полимеризации, а также его смесь с поливинилизобутиловым и поливинилэтиловым эфирами. Смеси изготавливают растворением каучукоподобного полимера в нагретом смолоподобном полимере. При этом в р-р можно вводить наполнители (ZnO, TiO_2, тальк, шерстяной жир и медикаменты). Массу наносят на основу при т-ре, близкой к т-ре смешения компонентов, без применения вспомогательных р-рителей. Напр., 44 ч. мягкого поливинилизобутилового эфира (мол. в. ~ 45 000) расплавляют при 100° и вносят 28 ч. каучукоподобного поливинилизобутилового эфира (мол. в. ~ 120 000). После растворения в смесь вносят при той же т-ре 15 ч. TiO_2 и перемешивают до образования гомог. массы, которую наносят на основу при т-ре ~ 100°. Пластырь имеет высокую липкость и стойкость при хранении и не вызывает никакого раздражения кожи. Я. К.

45017 П. Клей. Госс (Glue. Goss Worth C.) [The Sheetwood Products Co.]. Пат. США 2694013, 9.11.54

Клей состоит из древесины, поврежденной бурой гнилью, аммиака и какого-либо амида, напр. мочевины, дицианамида, меламина или биурета. Н. Р.

45018 П. Пластическая композиция, применяемая в соединительных узлах. Гилл (Plastic joint composition. Gill Joseph W.) [Canadium Gypsum Co. Ltd]. Канад. пат. 506762, 26.10.54

Композиция для заделки стыков состоит (в %) из 2—10 животного клея, 0—5 кукурузной массы, 0,035—0,35 водорастворимой соли Cr^{3+}, 2—10 асбеста, 0—30 двуокиси кремния, 0—30 пирофиллита, 5—15 слюды и каолина. Б. К.

45019 П. Составы для уплотнения, состоящие из сополимера винилхлорида и винилацетата, каменноугольного пека и тяжелого каменноугольного масла. Бек, Детрик (Joint sealing compounds comprising a vinyl chloride-vinyl acetate copolymers, coal digestion pitch and tar heavy oil. Beck Harold R., Detrick Robert S.) [Koppers Co. Inc.]. Пат. США 2697697, 21.12.54

Уплотняющая композиция для реактивных двигателей, стойкая против действия топлива, содержит 5—20% сополимера винилхлорида и 1—15% винилацетата (внутренняя вязкость сополимера в р-ре циклогексанона равна 1,1); каменноугольный пек; 1—2 части фракции каменноугольного дегтя, свободной от

кристаллич. в-в и содержащей $\leqslant 1\%$ летучих, перегоняемых при 300° (или 18—25% при 355°). Продукт при 25° имеет пенетрацию (по конусу) 5—9 *мм*. Е. Х.

45020 П. Гидроизоляционная масса (Masse d'étanchéité) [Soc. Française de Peintures Bitumineuses A. E. Petit et Cie]. Франц. пат. 1027485, 12.05.53 [Rev. gen., caoutchouc, 1953, **30**, № 11, 856 (франц.)]

Композиции, предназначенные для обеспечения водонепроницаемости в местах точечной сварки железных листов без ущерба для электрич. контакта между листами, представляют собой жидкости, затвердевающие при нагревании в эластичную массу. Эти композиции содержат смолу на основе фенолформальдегидных продуктов р-ции, р-р смокед-шита или виниловые смолы. Я. К.

45021 П. Многожильные проводники. Смит (Stranded electrical conductors. Smith E. W.) [Submarine Cables, Ltd]. Англ. пат. 709394, 26.05.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 9, 406 (англ.)]

Способ произ-ва многожильных проводников с изоляцией отдельных жил, отличающийся тем, что на центральную жилу наносится (лучше всего шприцеванием) слой термопластичного материала (напр., полиэтилена) и накладываются наружные жилы. При последующем нагревании размягчающийся термопластичный материал затекает между жилами и изолирует их. Ю. Д.

45022 П. Составы для компаундирования электрических аппаратов (Compositions suitable for filling electrical apparatus) [Western Electric Co., Inc.]. Англ. пат. 697805, 30.09.53

Состав для компаундирования электрич. аппарата представляет собой мягкий пластичный гель 5—90% твердого полиэтилена (мол. в. 4000—15 000) в вязком полиизобутилене с мол. в. 2000—7000. Состав может также содержать антиоксиданты, как, напр., полимеризованный триметилдигидрохинон. М. Л.

45023 П. Подшипники скольжения (Plain bearings) [Glacier Metal Co., Ltd]. Англ. пат. 695195, 5.08.53

Подшипники скольжения имеют поверхностный слой, состоящий из синтетич. смолы (полиамидов, политетрафторэтилена или полиметилметакрилата), содержащей диспергированные частицы сернистого молибдена. Сернистый молибден может быть равномерно диспергирован в пластике, или образовывать отдельный слой или зону. В случае наличия в подшипнике двух или более слоев из пластиков, по крайней мере один из слоев, образующий поверхность подшипника, содержит большое кол-во сернистого молибдена. Б. К.

См. также: 43252, 43260, 43361, 43366—43368, 43372, 43385, 43387, 43393, 43395—43399, 43402—43404, 43408, 43410—43412, 43417—43421, 43423—43433, 43436, 43438, 43439, 43441, 43442, 43445, 43512, 43578, 43587, 44419, 44438, 44493, 44573—44576, 44581, 44587, 44590, 44601, 44604, 44605, 44610, 44614, 44622, 44636, 44653, 44681, 44752, 44756, 44779, 44781, 44788, 44789, 44793, 44803, 44820, 44827, 44823, 44834, 44842, 44846, 44852, 45028, 45029, 45038, 45046, 45047, 45049, 45050, 45084, 45137, 45296, 45536, 45643, 45830, 49900; 13156 Бх, 14008 Бх

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

45024. Химия высокополимерных соединений в защитных покрытиях. Шер (High polymer chemistry in protective coatings. Shur E. G.), Paint and Varnish Prod., 1954, **44**, № 5, 30, 31, 73 (англ.)

Краткий обзор методов получения и характерных свойств высокомолекулярных соединений с примерами из области пленкообразующих в-в. М. Г.

45025. Окраска металлических поверхностей. Андерс (Anstrichfarben für Metalle. Anders Heinz), Metalloberfläche, 1953, **7**, № 9, A 139 — A141 (нем.)

Кратко описаны лакокрасочные материалы для окраски металлов. Н. А.

45026. Английская лакокрасочная промышленность Валич (Britanska industrija boja i lakova. Valič Ljudmila), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 9, 184—185 (хорв.)

45027. Защита внутренней поверхности консервных коробок из белой жести. Дейвис (Internal protection of tinplate food containers. Davis E. G.), Austral. Food Manufact., 1955, **25**, № 1, 30, 36 (англ.)

Для противокоррозийной защиты консервных банок применяют лаки из поливиниловых, фенолформальдегидных и эпоксидных смол и масляно-смоляные лаки. Б. Ш.

45028. Новое в развитии силиконовых смол для защитных покрытий. Хедлунд (New developments in silicone resins for protective coatings. Hedlund R. C.), Paint Ind. Mag., 1955, **70**, № 9, 17—20 (англ.)

Описаны теплостойкие немодифицированные и модифицированные силиконалкидные, силиконфенольные смолы, краски на их основе. Приведены рецептуры красок; составы силиконовых смол не указаны. Б. Ш.

45029. Эпоксидные смолы «Эпикот» в современной лакокрасочной промышленности. Нарракот (Le resine epossidiche «Epikotte» nella moderna industria delle vernici. Narracatt Enrico S.), Chimica e industria, 1954, **36**, № 6, 475—479 (итал.; рез. англ., франц., нем.); Pitture e vernici, 1954, **10**, № 6, 375—380 (итал.)

Описываются методы получения и особенности эпоксидных смол (получаемых конденсацией эпихлоргидрина с диоксидифенилпропаном) и их преимущества по сравнению с широко применяемыми фенольными, алкидными, мочевинными и меламиновыми смолами. Приведены данные, характеризующие исключительно высокую хим. стойкость покрытий на основе эпоксидных смол, по сравнению с другими окрасочными составами (в 30 хим. средах). И. З.

45030. Характеристика водных поливинилацетатных красок: дефекты, их причины и борьба с ними. Флетчер (Sul comportamento all'esterno delle pitture aceto-polivinîliche all'acqua: difetti, cause e rimedi. Fletcher A. C.), Pitture e vernici, 1954, **10**, № 12, 771—774 (итал.)

Дефекты пленок водн. поливинилацетатных эмульсий (для наружной окраски стен) бывают следующие: эрозия, отслаивание, растрескивание, образование пузырей, изменение цвета, изменение внешнего вида и структуры. Меры борьбы с ними могут быть различными, напр., эрозию можно предотвратить, повысив сопротивляемость пленки попеременному увлажнению и высыханию, путем подбора пигмента, наполнителя и пластификатора, степени дисперсности твердых в-в и т. д.; с отслаиванием можно бороться, тщательно защищая поверхность перед окраской, а если она пористая, то нанося на нее грунтовой слой. Изменение цвета предотвращают, подбирая пигменты, устойчивые к свету, к-там и щелочам, или пластификаторы и загустители, устойчивые к УФ-излучению. З. Б.

45031. Противокоррозийные пигменты. Шетье (Anti-corrosive pigments. Shetye G. D.), Bombay Technologist (1954—1955), 1955, **5**, March, 59—66 (англ.)

Обзор исследовательских работ по вопросам коррозии и защиты металлич. поверхностей. Общая характеристика и оценка пигментов для противокоррозионных лакокрасочных покрытий. Библ. 18 назв. Б. Ш.

45032. Развитие производства литопона и его значение. Клаузен (Lithopone. Geschichtliche Ent-

wicklung, Herstellung und Bedeutung. Clausen H.), Chem. Rundschau, 1954, 7, № 13, 253—255 (нем.)

Краткий обзор развития произ-ва литопона, источников сырья для него и его применения. Б. Ш.

45033. **Матовые краски для стен.** **Норрис, Меррей** (Notes on the flat wall paint situation. Norris Wayne C., Murray Elwood J.), Offic. Digest, 1953, № 341, 339—348 (англ.)

Краткий обзор применения связующих (водоэмульсионных, алкидных, латексных) в матовых красках для стен. М. Г.

45034. **Фракционирование полимеризованного масла методом избирательного растворения.** **Бернстейн** (Solvent fractionation of stand oils. Bernstein I. M.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1954, **37**, № 404, 109—110 (англ.)

Замечание к реф. РЖХим, 1955, 33277. Для удаления р-рителей (*н*-спиртов) после фракционирования рекомендуется применить 3-ступенчатый дистилляционный аппарат системы «Пирекс» с большой поверхностью испарения. Процесс ведут при ~ 20°; в конце процесса т-ру поднимают до 75° при давлении не выше 25μ. Периодиче ки для ускорения удаления летучих продуктов через систему продувают инертный газ. Для предотвращения самоокисления добавляют ~0,1% антиоксиданта (гидрохинона). Н. С.

45035. **Растворители для нитроцеллюлозных лаков.** **Радд** (Solvents for nitrocellulose lacquers. Some facts and speculations. Rudd H. W.), Paint Manufact., 1955, **25**, № 9, 335—341 (англ.)

Обзор. Библ. 4 назв. К. Б.

45036. **Шпатлевочные материалы для полов на искусственных смолах.** **Кзелик** (Erfahrungen mit Kunstharz-Spachtelböden. Kselik Georg), Prakt. Chem., 1954, 5, № 1, 12—13 (нем.)

Шпатлевки для светлых полов получают на основе дисперсий поливинилацетата, не содержащих пластификаторов. Обработанные поверхности рекомендуют покрывать слоем мочевино- или меламиноформальдегидных лаков. Н. А.

45037. **Способы и средства для нанесения красок.** **Ш. Клозе** (Austrichtechnische Verfahren, Mittel und Einrichtungen als Helfer in Fünfjahrplan. III. Klose R.), Technik, 1953, **8**, № 7, 471—473 (нем.)

Описаны способы огневого распыления расплавленных материалов, распыления в электрич. поле, электростатич. распыления, а также высокочастотной пульверизации лакокрасочных материалов. Кратко описаны характерные особенности и условия окраски упомянутыми способами. РЖХим, 1956, 30813. Н. А.

45038. **Окраска прессованных изделий из полистирола.** **Брукс** (Lacquering polystryrene moldings. Brooks Dennis E.), Organ. Finish., 1954, 15, № 4, 8—9, 11 (англ.)

Общие сведения об окраске изделий из полистирола. М. Г.

45039. **Сушка инфракрасными лучами.** **Бернхард** (Essiccamento a raggi infrarossi. Bernhard Paul), Ind. vernice, 1954, **8**, № 4, 107—111 (итал.)

Кратко изложены особенности сушки лакокрасочных покрытий ИК-лучами, отмечены технико-экономич. преимущества такой сушки. И. З.

45040. **Осмотическое давление, полупроницаемые перегородки и вспузыривание краски.** **Баббитт** (Osmotic pressure, semipermeable membranes, and the blistering of paint. Babbitt J. D.), Canad. J. Technol., 1954, **32**, № 2, 49—54 (англ.)

Проникновения влаги сквозь древесину самого по себе недостаточно для вспузыривания наружной окраски деревянных зданий. Преодоление силы сцепления красочной пленки с древесиной (14—35 *кг/см²*) происходит, если т-ра наружного воздуха и самой пленки намного ниже т-ры внутри помещения и т-ры конденсации влаги. В этом случае аналогично осмосу водяные пары, достигая непроницаемого барьера (красочной пленки) конденсируются и в порах древесины скапливается вода. Создающееся гидростатич. давление задерживает дальнейшее проникновение влаги в древесину и преодолевает силу сцепления краски с древесиной, вызывая вспузыривание. М. Г.

45041. **Анализ типографских красок.** **Любинская** (Metoda analizy chemicznej farb drukarskich. Lubinska J.), Poligrafika, 1953, № 6, 6—8 (польск.)

См. также РЖХим, 1954, 16858.

45042. **Конструкция блескомера и стандарты блеска.** **Ньюэлл** (Glossmeter design and gloss standards. Newell A. D.), Offic. Digest, 1953, № 346, 775—780 (англ.)

Рассмотрены различные методы измерения блеска лакокрасочных покрытий. М. Г.

45043. **Точность измерений толщины покрытий и сравнение некоторых приборов.** **Хувен** (Accuracy of layer thickness measurements and evaluation of some thickness gauges. Hoeven H. W. van der), Verfkroniek, 1954, **27**, № 4, 88—94 (англ.; рез. франц., нем., голл.)

Для измерения толщины пленки с точностью ±5% электромагнитным прибором необходимо сделать 12 измерений, для получения точности ±10% — не менее 3 измерений. При определении толщины пленки микрометром число измерений составляет, соответственно, 21 и 5. И. И.

45044. **Эмульгирование офсетных красок.** **Биттер** (Das Emulgieren von Offsetfarben. Bitter J. H.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1955, **21**, № 3, 85—89 (нем.; рез. англ.)

Рассматриваются условия эмульгирования офсетных красок: влияние применяемой бумаги, краски, воды и добавок к ней. Результаты получаются хорошие, если понижение поверхностного натяжения воды не переходит определенного максимума. pH воды должен быть 5—6. Необходимо следить, чтобы в воду не попали поверхностноактивные в-ва (мыло и т. п.). Л. Ф.

45045 П. **Оранжевый шеллак.** **Убуката** (Orange shellac. Ubukata Kiyoshi) [Koyo Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 1492, 20.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 1, 642 (англ.)]

Раствор 100 *г* шеллака, 400 *мл* H_2O и 20 *г* буры фильтруют, после чего фильтрат обрабатывают 3—5 *л* H_2O и 20 *мл* конц. HCl в 500 *мл* H_2O. Осадок отфильтровывают, промывают H_2O и обрабатывают 2 *мл* уксусной к-ты в 200 *мл* H_2O и 10 *г* NaClO в 500 *мл* H_2O, после чего дают отстояться в течение нескольких часов, фильтруют, промывают водой и высушивают. Т. Л.

45046 П. **Получение несмачивающихся водой покрытий.** **Хайд** (Verfahren zum Wasserabstoßend machen von Gegenständen. Hyde James Franklin) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 889046, 7,09,53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2280 (нем)].

Для получения несмачивающихся водой покрытий применяются жидкие полиорганосилоксаны, напр. фенилэтилсилоксан, которые путем нагревания в присутствии неорганич. к-т (HCl или H_3PO_4) и (в данном случае) в среде летучего р-рителя (толуол) подвергаются дальнейшей полимеризации. К. Б.

45047 П. **Силоксановые смолы.** **Смит** (Siloxane resins. Smith Earle J.) [Dow Corning Corp.]. Канад. пат. 497892, 24.11.53

Растворы силоксановых сополимерных смол рекомендуются в качестве связующих для красок и содержат (в молярных %) 15—40 монометилсилоксановых

групп, 25—55 монофенилсилоксановых групп и 30—50 метилфенилсилоксановых групп. Органич. радикалы присоединены через Si — C-связь, а атомы Si чередуются в молекуле через Si — O-связи. Конденсация смол проводится до получения нерастворимой в бензине, липкой, твердой в воздушно-сухом состоянии массы. К. Б.

45048 П. Модифицированные стирольные составы. Браннер (Modified styrene compositions. Brunner H.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 710093, 9.06.54 [Paint Manufact., 1954, 24, № 9, 328 (англ.)]

Составы для покрытий получают, полимеризуя при т-ре $\geqslant 100°$ смесь стирола и смоляной к-ты или многоатомного спирта, в присутствии катализатора типа Фриделя — Крафтса, а также р-рителя, содержащего высыхающее масло. М. Г.

45049 П. Кремнийорганические сополимеры (Copolymeric organosilicon resins) [Dow Corning, Ltd]. Англ. пат. 692829, 17.06.53 [Rev. Current Liter. Paint, Colour, Varnish and Allied Inds., 1954, № 156, 664 (англ.)]

Кремнийорганические сополимеры содержат элементарные звенья состава $RSiO_{1,5}$ и $R'_nSiO_{(4-n)/2}$, где R — $(CH_3)_3SiCH_2$— или $(CH_3)_2C_6H_5SiCH_2$— R'— алкил или моноциклич. арил и $1 \leqslant n \leqslant 2$. Сополимеры используются для получения термо- и погодостойких покрытий на металле, напр., для окраски печей, кипятильников и дымовых труб. А. Ж.

45050 П. Способ получения отверждающихся смолоподобных конденсационных продуктов. Вейхе (Verfahren zur Herstellung von härtbaren harzartigen Kondensationsprodukten. Weihe Adolf) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 896266, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3807 (нем.)]

Отверждающиеся смолоподобные конденсационные продукты получают при взаимодействии первичных уретанов (содержащих более чем один остаток карбаминовой к-ты) с кротоновым альдегидом, при повышенной т-ре в кислой среде, в присутствии р-рителей. В качестве исходных полиуретанов рекомендуются диуретаны 1,3-бутиленгликоля, тиобутиленгликоля, гександиола-1,6 и триметилолпропантриуретан. Получаемые смолы применяются в лаках и красках. К. Б.

45051 П. Способ получения спиртового лака, пигментированного Al-пудрой (Verfahren zur Herstellung eines aluminiumpulverhaltigen Spirituslackes und nach diesem Verfahren hergestellter Lack) [Unitrade A.-G.]. Швейц. пат. 294340, 16.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 36, 8229 (нем.)]

Способ получения спиртового лака, содержащего Al-пудру, который противостоит воздействию масла, бензина, бензола и морской воды, состоит в том, что 1 ч. новолачной смолы и 1 ч. смолы резольного типа тщательно смешивают с 2—3 ч. спирта и затем с суспензией Al-пудры в спирте. Рекомендуемый состав лака: 30% смолы, 20% Al-пудры и 50% спирта. Б. Ш.

45052 П. Продукт конденсации силикона. Каку, Нодзимото (Silicone condensate. Kaku Hizawa, Nojimoto Eiji) [Sumitomo Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 1297, 26.03.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 3, 1731 (англ.)]

Продукт гидролиза (CH_3) и $(C_6H_5)SiCl_2$ при 170—180° конденсируют при нагревании путем пропускания в него водяного пара, содержащего Cl. Продукт, растворенный в толуоле, наносят на медную пластинку, сушат при 200° в течение 8 час., чтобы получить водо- и термостойкую пленку, не содержащую Cl. М. Г.

45053 П. Лакокрасочные материалы на основе пластических масс. Фланаган (Coating compositions having a plastic base. Flanagan W. F.) [New Wrinkle, Inc.]. Англ. пат. 695581, 12.08.53 [Paint Manufact., 1953, 23, № 10, 348 (англ.)]

Лак, который образует, в зависимости от условий сушки, гладкие или муаровые покрытия, состоит (в вес. ч.) из 150 ч. сополимера хлорвинила с винилацетатом (в соотношении 87 : 13), 100 ч. бутилацетата, 100 ч. метилэтилкетона, 125 ч. циклогексанона, а также пластификатора — диэтилгексилфталата. К. Б.

45054 П. Процесс нанесения полиэтилена. Рейлинг (Process for coating with polyethylene. Railing Wilford E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2663652, 22.12.53

Для нанесения покрытия из полиэтилена (I) последний применяют в виде порошкообразной смеси с 20—200% (от веса I) летучего р-рителя, состоящего из углеводородов и хлорированных углеводородов, с т. кип. 150—300°, растворяющий I при т-ре $\sim 120°$. Полученное покрытие сушат при 120—230°, но ниже т-ры кипения р-рителя до полного его удаления. I имеет т. пл. $\geqslant 105°$ и вязкость $\geqslant 25\,000$ *пуаз* при 190°. К. Б

45055 П. Полимерные продукты (Polymeric products) [E. I. Du Pont de Nemours and Co.]. Англ. пат. 698007, 7.10.53 [Paint Manufact., 1953, 23, № 11, 385 (англ.)]

Трехмерные полимеры для покрытий состоят из трех компонентов: этилена, алкилакрилата (напр., метилакрилата) и метилмалеата, взятых в определенных соотношениях. Приведено 16 примеров. К. Б.

45056 П. Получение лакокрасочных материалов или комбинаций искусственных смол. Хейзел, Кейхер, Розенберг (Verfahren zur Herstellung von Anstrichmitteln oder Kunststoffkombination. Heisel Paul, Keicher Georg, Rosenberg Guido v.) [Lech-Chemie Gersthofen]. Пат. ФРГ 889668, 14.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 10, 2279 (нем.)]

Патентуются лакокрасочные материалы на основе хлоркаучука, полихлорвиниловой или перхлорвиниловой смол с применением в качестве пластификатора замещ. фенилтерпенов, напр. частично или высокохлорированных (или алкилированных) фенилтерпеновых (или нитрофенилтерпеновых) эфиров, которые могут содержать как алкильные, так и терпеновые остатки. К. Б.

45057 П. Метод разрушения остатков катализатора. Глисон (Method of destroying catalyst residues. Gleason Antohony H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2712561, 5.07.55

Предложен процесс приготовления высыхающего масла сополимеризацией 75—100 ч. бутадиена и 25—0 ч. стирола при 20—100°, в присутствии 1,5—10 ч. тонкоизмельченного металлич. Na и 50—500 ч. инертного углеводорода в качестве разбавителя. Предложен усовершенствованный метод удаления остатков Na путем обработки полученного продукта р-ции некоторым кол-вом 82,5—96%-ной H_2SO_4 для полного превращения Na в бисульфат. М. В.

45058 П. Состав политетрафторэтиленового покрытия, метод нанесения на основу, окрашенные основы и пленки. Хокберг (Polytetrafluoroethylene coating compositions, method of application to substrates, coated substrates, and films. Hochberg Jerome) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2710266, 7.06.55

Покрытие, нанесенное на основу, состоит из политетрафторэтилена и по крайней мере одного водорастворимого силиката щел. металла, в качестве которого можно взять соединение из группы, содержащей силикат натрия и силикат калия; кол-во указанного силиката в покрытии составляет 6—50% от суммарного веса политетрафторэтилена и силиката; молярное от-

ношение окиси щел. металла к двуокиси кремния в силикате равно 1 : 1. М. В.

45059 П. Использование активированного силикатного глинозема в стиролалкидной реакции. Армитидж (Process using activated silicate clay in styrene-alkyd reaction. Armitage Frank). Пат. США 2676159, 20.04.54

Патентуется метод получения масляностирольных сополимеров путем нагревания смеси из 875 ч. стирола и 600 ч. алкидной смолы, модифицированной касторовым маслом, в присутствии 12 ч. фуллеровой земли, при т-ре ~130—170° в течение 1,5 часа. К. Б.

45060 П. Способ получения лаков, дающих гладкие беспористые покрытия. Грюккель (Verfahren zur Herstellung von glatte und porenfreie Filme ergebenden Lacken. Grückel Karl) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 889047, 7.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 10, 2280 (нем.)]

Способ получения лаков основан на применении водорастворимых отверждающихся фенольных смол. К последним, получаемым конденсацией фенолов с CH_2O в щел. р-ре, добавляют в процессе синтеза щелочерастворимые простые эфиры целлюлозы, напр. эфир целлюлозы и гликолевой кислоты. К. Б.

45061 П. Масляностирольные сополимеры. Хаббук (Styrene-drying oil interpolymers. Hubbuch Leo P.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 495026, 4.08.53

Сополимеры стирола с льняным и древесным маслами получают, нагревая при 50—300° или при 125—145° определенные смеси компонентов до получения продукта, имеющего определенный состав. К. Б.

45062 П. Метод получения лакокрасочных материалов на основе полиэтилена и алкилполисилоксана. Лосон (Coating compositions comprising polyethylene and alkyl polysiloxane and method of making same. Lowson William Dent) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2655489, 13.10.53

Лакокрасочные материалы, дающие стойкие к истиранию и с повышенным блеском покрытия, получают, перетирая пигмент на смеси геля (I) с нелетучим органич. смоляным пленкообразующим (II) и летучим р-рителем. После получения однородной суспензии к ней добавляют дополнительные кол-ва II и р-рителя. I состоит (в %) из 5—50 (от общего веса I) полиэтилена, 0,25—2,0 (от веса полиэтилена) жидкого алкилполисилоксана и р-рителя для полиэтилена и алкилполисилоксана. К. Б.

45063 П. Способ получения лака для покрытия мебели. Хеймер (Verfahren zur Herstellung eines zum Bohnern von Möbeln verwendbaren Lackes. Heijmer Gustaf Bristol). Швейц. пат. 297414, 1.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 6, 1386 (нем.)]

Способ получения лака отличается тем, что карбамидную или меламиновую смолу (или их смеси) конденсируют при нагревании в смеси с нитроцеллюлозой и алкидной смолой, в среде р-рителя (ксилола, бутилацетата, этиленгликоля, спирта или их смесей) с катализатором (HCl, H_3PO_4, $(COOH)_2$, $ZnCl_2$). По достижении необходимой степени конденсации для нейтр-ции кислого катализатора добавляют, напр., триэтаноламин, прерывающий р-цию. К полученному таким образом матовому лаку добавляют бесцветный лак. Н. А.

45064 П. Гель-лаки на основе пропионатцеллюлозы и метод их применения. Порзер, Барух (Cellulose propionate gel lacquer composition and method of applying. Porzer Ralph E., Baruch Alan P.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2652346, 15.09.53

Поверхность покрывается нитроцеллюлозной грунтовкой, затем на нее наносится слой гель-лака и производится его желатинизация, путем понижения т-ры ниже точки гелеобразования. Гель-лак состоит из 15—40 вес. ч. пропионатцеллюлозы, растворенной в смеси р-рителей, состоящей из 50—10 вес.% пропил-, изопропил-, бутил- и амилацетатов и 50—90 вес.% ксилола или толуола. К. Б.

45065 П. Получение твердых основ для лаков и эмалей из производных целлюлозы. Лайн (Manufacture of solid bases for cellulose derivative lacquers and enamels. Lyne Ralph R.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 501125, 30.03.54

Получение твердых лаковых основ из производных целлюлозы заключается в перемешивании желатинированного производного целлюлозы с водорастворимой солью неполного эфира поливинилового спирта и многоосновной к-ты, применяемой в виде набухшего в воде геля. Перемешивание продолжается до полного растворения соли и отделения воды, вальцевания полученной массы в листы, которые по охлаждении измельчаются. Водорастворимая соль образуется за счет наличия в неполном эфире свободных карбоксильных групп. В основу можно добавлять пигменты. К. Б.

45066 П. Покрывные лаки. Хундхаузен, Хартман, Кюнеман (Streichfertige Decklacke. Hundhausen Georg, Hartmann Fritz, Kühnemann Rudolf) [Wasag-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 905660, 4.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 32, 7298—7299 (нем.)]

В качестве покрывных лаков применяют р-ры нитроцеллюлозы в высококипящих гидрофильных р-рителях с содержанием 5—25% H_2O. При этом получают прозрачные покрытия. Нанесение производят по различным грунтам — масляным или нитроцеллюлозным. Н. А.

45067 П. Покрывные массы. Кебрич, Питерсон (Überzugsmasse. Kebrich Leonard M., Peterson Edwin P.) [National Lead Co.]. Пат. ФРГ 905659, 4.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 32, 7299 (нем.)]

Покрывные массы состоят из растительного высыхающего масла (напр., льняного), содержащего свинцовую соль ароматич. оксикислоты (лучше оксибензойной, напр. ацетилсалицил- или 3,5-дииодоксибензойной к-ты). Добавки 5—10% средней или основной соли салицилата свинца значительно повышают атмосферостойкость покрытий. Н. А.

45068 П. Способ получения гомогенных покрывных смесей. Хенсон, Эдуардс (Verfahren zur Herstellung von homogenen Überzugsmischungen. Henson Walter A., Edwards Franklin G.) [Dow Chemical Co.]. Пат. ФРГ 906967, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 36, 8229 (нем.)]

В высыхающем масле (льняном, тунговом, перилловом, ойтисиковом, или оксидированном соевом масле) растворяют маслорастворимый эмульгатор (глицериновый эфир рицинолевой к-ты или моноарильный эфир этиленгликоля), затем вводят при размешивании водн. дисперсию эмульсионного полимера (стиролбутадиенового, винилиденхлоридакрилонитрильного, винилхлоридвинилиденхлоридного, винилхлоридвинилиденхлоридэтилакрилатного, бутадиенакрилонитрильного. Кол-во полимера составляет 10—50% от масла. Перед применением рекомендуют дисперсию обезвоживать путем продувания воздухом при т-ре испарения. Затем добавляют летучий р-ритель, являющийся коагулянтом для примененных полимеров, нерастворяющий их и частично смешивающийся с водой. Н. А.

45069 П. Лакокрасочный материал на основе γ-гидрата окиси железа. Даунс, Мартин (Coating composition containing gamma-ferric oxide hydrate. Downs Charles D., Martin John)

[Columbian Carbon Co.]. Канад. пат. 497567, 10.11.53
Лакокрасочный материал, применяемый в покрытиях горячей сушки и состоящий из γ-гидрата окиси железа и связующего из синтетич. смолы и высыхающего масла. К. Б.

45070 П. Способ получения водостойких покрытий на основе клеевых красок. Гроскопф (Verfahren zur Herstellung von wasserfeste Überzüge ergebenden Leimfarben. Groskopf Michae R.) [Anneliese Leininger]. Пат. ФРГ 890110, 17.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 10, 2281 (нем.)]
Получение водостойких покрытий достигается добавлением к клеевым краскам, наряду с искусств. смолами (напр., метилцеллюлозой, поливинилацетатом), тонкодисперсной Al_2O_3. К. Б.

45071 П. Окрашенный материал для покрытия. Накагава (Colored coating material. Nakagawa Kiichi). Япон. пат. 1087, 13.03.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 3, 1706 (англ.)]
216 *кг* остатка от перегонки светлого каменноугольного масла нагревают в течение 1 часа при 80—90° и 30 мин. при 100—110°. Полученную сиропообразную жидкость коричневого цвета нагревают в течение 30 мин. при 120—130° и 20 мин. при 140° и затем смешивают с 34 *кг* крокуса, 34 *кг* янтаря, 24 *кг* пиридина и 120 *кг* каолина. К. Б.

45072 П. Состав покрытия для тары из волокнистых материалов. Срир (Liner coating composition. Srere Alfred A.). Канад. пат. 498018, 1.12.53
Состав для нанесения на внутреннюю поверхность тары из волокнистых материалов содержит (в %) 70 талька, 18 каолина, 10 протеина и 2 NaOH в смеси глицерина и воды. К. Б.

45073 П. Пигмент $CaCO_3$, покрытый амином. Корейва, Ридер (Amine-coated calcium carbonate pigments. Korejwa Alfred, Reader Lawrence J.) [Wyandotte Chemicals Corp.]. Пат. США 2709160, 24.05.55
Пигмент углекислый кальций, покрытый амином и имеющий степень дисперсности наполнителей для резины, содержит диспергированный на поверхности пигментных частиц, в кол-ве 0,2—5,0%, высший амин, в качестве которого можно взять аминопроизводное канифоли или первичные *н*-алкиламины, у которых алкильные группы содержат 10—18 атомов С. Б. Ш.

45074 П. Способ получения высококачественных пигментов из фталоцианинов тяжелых металлов (Procédé pour la préparation de pigments précieux de phtalocyanines de métaux lourds) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1077317, 05.11.54 [Teintex, 1955, 20, № 6, 487—488 (франц.)]
Фталоцианины щел.-зем. металлов измельчают в присутствии органич. р-рителей (напр., алифатич. или ароматич. углеводородов, их галоидо- или гидропроизводных, простых и сложных эфиров, кетонов, диоксанов или аминов), кипящих в пределах 50—250°, в-в, способствующих измельчению (напр., галогениды щел. или щел.-зем. металлов, щел.-зем. сульфаты или карбонаты, щел. фосфаты или бораты, фталевый ангидрид, сахар или мочевина) и тяжелых металлов (или их производных), таких как Zn, Cd, Sn, Pb, Cr, Mo, Ti, Mn, Fe, Ni, Co, Cu в кол-вах, эквимолекулярных по отношению к фталоцианину щел.-зем. металла. Для измельчения используют аппаратуру, действующую по принципу раздавливания, истирания, резания, удара или падения. Полученные пигменты обрабатывают разб. к-тами, напр., 10%-ной водн. HCl, лучшей при высокой температуре. Н. А.

45075 П. Использование отходов никелевого катализатора от гидрогенизационных установок (Utilization of nickel catalyst waste of hydrogenation factories) [Mathur, Mathur and Tawakley]. Инд. пат. 48093, 10.53 [J. Scient. and Industr. Res., 1953, 12, № 12, 575 (англ.)]
Отходы никелевого катализатора используют в качестве пигмента после их измельчения. К. Б.

45076 П. Пигментированные масляные гели и метод их получения. Уолди (Pigmented oil gel and method of making. Waldie William A.) [The Commonwealth Engineering Co.] Канад. пат. 497569, 10.11.53
Метод получения пигментированных растительных масел состоит в омылении масла, тщательном смешении полученного мыла с водн. суспензией пигмента, подкислении полученной массы с целью выделения свободных жирных к-т и этерификации их глицерином, при нагревании. В результате получается хорошее диспергирование частиц пигмента в глицеридах жирных к-т. В качестве масел могут быть использованы льняное и хлопковое, в качестве пигмента — ZnO. К. Б.

45077 П. Получение пластичных пигментов из дуктильных материалов. Эрангель (Manufacture of lamellar pigments of ductile materials. Herenguel J. F. G.) [Trefileries et Laminoirs du Havre]. Англ. пат. 706251, 24.03.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, 70, № 6, 252 (англ.)]
Пигмент, напр. металл или термопластичная смола, формуется в жидкую массу, которая пропускается между плоскостями, находящимися во вращательном движении, но не трущимися между собой, и прессуется. Продукт имеет высокую гибкость и упругость. Т. Ф.

45078 П. Способ разбавления для увеличения объема красочной смеси. Грин (Method of amplifying paint mixtures. Greene John F.). Пат. США 2714073, 26.07.55
Для увеличения объема готовых к употреблению масляных красок применяют следующий способ. Растворяют 2,3 *кг* канифоли в 7,6 *л* CH_3OH и оставляют стоять в течение 24 час. В небольшом кол-ве воды растворяют 1,4 *кг* гуммиарабика. В 76 *л* воды смешивают в течение 5 мин. 0,9 *кг* $Pb(CH_3COO)_2$, 0,9 *кг* $Zn(CH_3COO)_2$, 0,45 *кг* каустич. соды, 0,45 *кг* жидкого стекла и 0,9 *кг* ирландского торфяника. К этой смеси добавляют растворенные канифоль и гуммиарабик и кол-во воды, достаточное для доведения общего объема до 190 *л*; смесь оставляют отстаиваться несколько часов, затем разбавляют водой из расчета 34,2 *л* воды на каждые 3,8 *л* смеси и получают общий объем 1710 *л*. Продукт смешивают с приготовленной масляной краской в соотношении 1 : 1 по объему. Б. Ш.

45079 П. Металлсодержащая краска. Хельмхольц (Metallhaltiges Anstrichmittel. Helmholtz Kurt) [A/S Plumbol]. Австр. пат. 173778, 26.01.53 [Dtsch. Farben-Z., 1954, 8, № 4, 135 (нем.)]
Краска для грунтовки и покрытия, содержащая тонкораздробленные тяжелые металлы (Pb, Cu, Zn, Cr, Sn) содержит, кроме связующего и р-рителей, сиккатив в виде металла Pt-группы, напр. хлористый осмий и осмиат калия. В качестве связующего служит хлорированное органич. соединение (напр., низковязкий хлоркаучук), в качестве пластификатора — высококипящее хлорированное ароматич. соединение, напр. хлордифенил. Б. Ш.

45080 П. Применение пигментов на основе фосфата хрома для грунтовочных покрытий из виниловой смолы. Куорлс, Гудьер, Фректлинг, Уайтинг (Use of chromium phosphate pigments in vinyl resin primer coatings. Quarles Richard W., Goodyear Mark V., Frechtling Arthur C., Whiting Leo R.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 506685, 19.10.54
Композиция для грунта содержит в качестве основного компонента твердый тонкоизмельченный ортофосфат хрома (с содержанием по крайней мере 99,5% $CrPO_4$), $\leqslant 0,29\%$ S и водорастворимую соль $\leqslant 0,2\%$.

Все компоненты, лишенные кристаллизационной воды, диспергируются в р-ре нерастворимой в воде гидроксилированной виниловой смолы в органич. р-рителе. $CrPO_4$ берется в кол-ве 20—100 ч. на 100 ч. смолы. Ю. В.

45081 П. **Способ нанесения цветных покрытий на прозрачные бесцветные пленки.** Квак (Verfahren zum Aufbringen farbiger Überzüge auf durchsichtige farblose Folien. Quack Friedrich) [«Muster — Schmidt» Berliner Musterkartenfabrik Christian Hansen — Schmidt]. Пат. ФРГ 885969, 10.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 20, 4495 (нем.)]

Наносимые на гидрофильные (напр., из гидратцеллюлозы) пленки краски состоят из неорганич. или органич. пигментов и водорастворимого или водонабухающего связующего, напр. метилцеллюлозы. М. Г.

45082 П. **Антикоррозионные краски, удаляющие ржавчину.** Виллемс (Entrostendes und rostschützendes Anstrichmittel. Willems Franz). Пат. ФРГ 900370, 21.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 25, 5636 (нем.)]

Тонко размолотый томас-шлак смешивают с льняным маслом, олифой и др. и добавляют слабые к-ты (щавелевую, муравьиную, уксусную или их эфиры) и фосфаты, разлагаемые слабыми кислотами. Н. А.

45083 П. **Светлое высыхающее касторовое масло.** Андо (Light-colored drying castor oil. Ando Sango). Япон. пат. 2232, 20.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 8, 4857 (англ.)]

При постепенном нагревании касторового масла с 2% $CuSO_4$ и 2% активированного угля до 240° в вакууме (50 *мм*) образуется продукт с кислотным числом 9,8 и иодным числом 149. К. Б.

45084 П. **Растворители и смягчители.** Гросскинский, Ютнер, Тюрауф (Lösungs-und Weichmachungsmittel. Grosskinsky Otto, Jüttner Bernhard, Thürauf Elfriede) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 883960, 23.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 24, 5406—5407 (нем.)]

Растворители и смягчители для лаков и пластич. масс на основе эфиров целлюлозы, виниловых полимеров и сополимеров, синтетич. каучука и хлоркаучука получают, выделяя из смесей карбоновых к-т, полученных при окислительной обработке ископаемых и синтетич. горючих (или продуктов их перегонки), смесь бензолкарбоновых к-т и этерифицируют ее одноатомными, в частности замещенными, спиртами или их смесями. Применяются для изготовления лаков, наносимых распылением или кистью. М. Г.

45085 П. **Способ горячей сушки отверждаемых синтетических смол на чисто органической основе** (Verfahren zum Einbrennen von härtbaren Kunstharzen auf rein organischer Basis) [Alexander Wacker Ges. für elektrochemische Industrie, Gm. b. H.]. Австр. пат. 176934, 10.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 19, 4271 (нем.)]

Предлагаемый способ сушки заключается в добавлении к смоле, в качестве ускорителей отверждения, малых кол-в внутрикомплексных клешневидных (хелатных) соединений алюминия, напр. ацетилацетоната алюминия, алюминиймалонового эфира или изопропилата алюминия. Напр., покрытие из смеси поливинилацеталевой и фенолоформальдегидной смол с 0,01% ацетилацетоната алюминия нагревается до 180°. М. А.

45086 П. **Метод протравливания и порозаполнения древесины** (Method of staining and filling wood) [Cahdeloid Corp.]. Англ. пат. 698698, 21.10.53 [Paint Manufact., 1954, 24, № 5, 174 (англ.)]

Готовят раствор-суспензию, содержащую моноэтиловый эфир этиленгликоля, кислотный органич. краситель (приведены многочисленные примеры), смолу воздушной сушки и гидратированный силикатнокальциевый наполнитель, воспринимающий цвет р-ра путем адсорбции красителя. Добавляют полимеризованный ненасыщ. спирт (напр., поливиниловый), спиртовый разбавитель, диспергирующие и загущающие в-ва, а также мыло металла. М. Г.

45087 П. **Раствор для нанесения покрытий на металлы и способ его получения.** Расселл (Verfahren und Lösung zur Aufbringung von Überzügen auf Metallen. Russell William S.) [Parker Rust Proof Co.]. Пат. ФРГ 894945, 29.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 125, № 23, 5170 (нем.)]

Кислый р-р (pH 3—6) в качестве образующего покрытие в-ва содержит двойной фосфат органич. основания и NH_4, при конц-ии $PO_4^{3-} \geqslant 0{,}01\%$. Напр., 24 *г* морфолина и 23 *см*³ 75%-ной H_3PO_4 растворяют в 6 *л* H_2O и полученный р-р, нагретый до 70°, наносят на поверхность металла распылением. Образующееся покрытие является хорошим грунтом для последующей окраски. Б. З.

45088 П. **Способ производства лакированных или окрашенных изделий** (Procédé de fabrication d'objets recouverts d'une couche de peinture ou de vernis) [N. V. Philips' gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1065767, 31.05.54 [Peintures, pigments, vernis, 1954, 30, № 11, 931 (франц.)]

На внутреннюю стенку формы наносят слой лака или краски, не прилипающий к ней, после чего формуют в ней изделие. При этом лаковый слой переходит на изделие. Н. А.

45089 П. **Аппарат для покрытия гладких поверхностей жидкими составами** (Apparatus for coating smooth surfaces with liquids) [Allmanna Svenska Elektriska Aktiebolaget]. Англ. пат. 697512, 23.09.53 [Paint Manufact., 1953, 23, № 11, 384 (англ.)]

Во избежание образования глубоких борозд при нанесении жидких составов на гладкие поверхности с помощью вальцев (рифленых, в случае нанесения толстых покрытий) рекомендуется применять аппарат, имеющий два валка (или цилиндра), между которыми подается листовой материал. По краям хотя бы одного из валков натягивают по одному витку из проволоки, диаметр которой зависит от требуемой толщины покрытия. М. С.

45090 П. **Способ обработки обмоток электромашин.** Ольденберг (Aus umsponnenen Leitern hergestellte getränkte Wicklung für Elektromaschinen. Oldenburg Alfred) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 903247, 4.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 46, 10556 (нем.)]

Обмотки электромашин пропитывают легко летучими углеводородами, напр. бензолом или бензином, и без предварительной сушки покрывают нитроцеллюлозным лаком. Н. А.

45091 П. **Способ приготовления флуоресцирующих экранов.** Лоц, Экхардт, Апель (Verfahren zur Herstellung von Leuchtschirmen. Lotz Albert, Eckhardt Fritz, Apel Walter) [Siemens-Reiniger-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 896592, 12. 11. 53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 44, 10076 (нем.)]

На стеклянную пластинку, покрытую целлюлозно-смоляным лаком и полностью высушенную, наносят через сито пылевидный слой CaSPb, CaSSb, CaSNi или SrSBi, затем пластинки помещают на некоторое время в закрытый сосуд с р-рителем, растворяющим лак или смолу, и высушивают на воздухе, после чего покрывают еще раз лаком. Н. А.

45092 П. **Устройство для смешивания краски.** Месбауэр (Paint mixing device. Messbauer John) [Thelma G. Krumm]. Пат. США 2673077, 23.03.54

Устройство состоит из вертикального стержня, верхний конец которого зажимается во вращающийся патрон, а нижний несет на себе горизонтальный диск из жесткого листового материала. Края диска имеют расположенные по окружности, радиально направленные продолговатые углубления с дугообразными кромками. Промежутки между углублениями образуют в горизонтальной плоскости диска радиальные пальцы, открытые наружные концы которых загнуты книзу и представляют свисающие косые выступы, имеющие уклон к периферии диска. Г. Л.

45093 П. Производство черной копировальной краски. Шугарман (Manufacture of carbon transfer ink. Sugarman Nathan) [The Standard Register Co.]. Канад. пат. 497243, 27.10.53

Черные копировальные краски получают путем добавок при перетире сажи на растительных или минер. маслах диспергирующих агентов. Последние представляют собой окисленный растительный или минер. воск или парафин, содержащие жирные к-ты с 20—30 атомами С. К. Б.

См. также: 44881, 44889, 44904, 44934, 44974, 45534, 45559, 45560—45562, 45578, 45650, 45727, 45782, 45808.

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

45094. Решения конференции (по вопросам химии древесины, гидролиза древесины и лесохимии) Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН ЛитвССР, 1955, 8, 207—212

45095. К вопросу повышения стойкости древесины в строительстве. Ханмамедов, К. М., Тр. Азерб. с.-х. ин-та, 1955, 4, 119—126 (рез. азерб.)

Гигроскопичность (Г) древесины создает благоприятные условия для размножения грибков, вызывающих ее гниение. Для выяснения условий, при которых снижается Г, изучены изменения Г древесины (сосны, бука, ясеня), пропитанной антисептиками. Показано, что пропитка древесины креозотовым маслом снижает Г от 38 до 65% по отношению к Г натуральной древесины. Пропитка при 130° снижает Г на 4—13% по сравнению с древесиной, пропитанной тем же маслом при 95°. Пропитка NaF снижает Г сосновой древесины, но повышает Г древесины лиственных пород. А. Х.

45096. Химические продукты из древесины. Браун (Chemicals from wood. Brown Blaine), Chemurgic Digest, 1954, 13, № 11, 6—7 (англ.)

Рассмотрены пути использования лигнина, в частности, лигносульфонатов. М. Ч.

45097. Успехи в химии лигнина за 1943—1954 гг. Гаррис (Progress in the chemistry of lignin 1943—1954. Harris Elwin E.), Tappi, 1955, 38, № 10, A 179—A 194 (англ.)

Обзор по химии лигнина и его использованию. Библ. 535 назв. А. Х.

45098. Об использовании соломы. Порфир (Encore les pailles. Porphyre J.-A.), Papeterie, 1953, 75, № 6, 403, 405 (франц.)

См. также РЖХим, 1956, 11349

45099. Химическая переработка древесины в псевдоожиженном состоянии. Козмал (Fluidizačna technika v priemysle chemického spracovania dreva. Kozmál F.), Paliva, 1954, 34, № 9, 250—251 (словац.)

45100. Химическое исследование терпентинного масла немецкой ели (*Picea excelsa* Lk.). Олофф (Chemische Untersuchung des deutschen Fichtenterpentinöls (*Picea excelsa* Lk.). Ohloff G.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 8, 605—610 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Свежесобранная еловая живица содержит в среднем 61,5% смоляных к-т ($C_{20}H_{30}O_2$) и 37,5% нейтр. составных частей.

Средний выход терпентинного масла из еловой живицы (ТМЕ) 22%. Около 15% нелетучих с водяным паром частей составляют дитерпены, их кислородные соединения и продукты аутополимеризации. Изомеры смоляных к-т ($[\alpha]^{20} D$ — 126,38°, т. пл. 134—139°) могут быть разделены перекристаллизацией из ацетона; выделено 47,8% левопимаровой к-ты. ТМЕ состоит из l-α-пинена (6%), l-β-пинена (60%), l-камфена (8%), l-Δ^3-карена (10%), небольшого кол-ва l-α-фелландрена, наряду с l-β-фелландреном, l-лимонена и дипентена (вместе ~6%), небольшого кол-ва α-терпинена и терпинолена. Фракции карена содержат 2 терпена с конъюгированными двойными связями; один из них дает кристаллизующийся аддукт с ангидридом малеиновой к-ты (т. пл. 120—121°), второй гидролизуется с образованием дикарбоновой к-ты (т. пл. 227—228°). Высококипящие части ТМЕ обладают сильным вращением вправо. Среди них также найдены: l-борнеол, l-борнилацетат, l-α-терпинеол, l-α-терпинилацетат, периллальдегид и правовращающий сесквитерпен, который может быть переведен в l-кадинен. Встречаются также правовращающие спирты и эфиры терпенового и сесквитерпенового рядов, дитерпены и их еще неисследованные кислородные соединения. Наличие в ТМЕ углеводородов с конъюгированными двойными связями, β-пинена с высокой реакционной способностью и сильно ненасыщ. дитерпенов придает ему очень хорошие высыхающие свойства по сравнению с сосновым терпентинным маслом. В последние годы l-β-пинен приобрел большое значение для получения бициклич., моноциклич. и алифатич. гомологов терпеновых спиртов. Г. Ф.

45101. Получение фурфурола из сельскохозяйственных отходов и растительных материалов. Щербаков А. А., Юрьев Ю. К., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 1, 110—118

Сделана сравнительная оценка содержания пентозанов и выхода фурфурола (I) из промышленных отходов (стержни кукурузных початков, овсяная и ячменная полова и др.), растительных материалов (ботва рапса, картофельная, помидор) и некоторых торфов. Наиболее богаты пентозанами по сравнению с отдельными частями растений стручки и скорлупа семян. При гидролизе 10%-ной H_2SO_4 и атмосферном давлении наибольшее кол-во I-сырца дают стержни кукурузных початков (до 12%) и овсяная полова (до 9,7%); подсолнечная, гречневая и просяная лузга, скорлупа грецкого и лесного ореха дают ~6,5%, отходы рапса и полова эспарцета > 4%, торф до 3%. В результате осмоления в реакционной массе теряется до 38% вычисленного кол-ва I. Добавление нейтр. р-рителя (хлороформа) к сырью, подвергаемому гидролизу, увеличивает выход I-сырца до 2%, считая на воздушно-сухой материал, или на 25% в среднем по отношению к выходу I, получаемому в отсутствие р-рителя. А. Х.

45102. Фурфурол из пшеничной соломы I. Способ быстрого обезвоживания ксилозных растворов. II. Образование фурфурола из гидролизатов соломы способом быстрого обезвоживания. III. Выделение фурфурола-сырца из 1%-ного раствора фурфурола в 3 н. HCl, полученного по способу быстрого обезвоживания. Иноуэ, Окуи (麦稈よりフルフラールの製造. 第1報. キシローズを用いた瞬間晩水法. 第2報. 瞬間晩水法による麦稈抽出液よりフルフラールの生成. 第3報. フルフラール—塩酸液から溶剤抽出による粗フルフラールの分離. 井上檜三郎, 奥井一義), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953,

№ 2, 57—59; № 3, 106—108; № 7, 287—291 (япон.; рез. англ.).

При применении общепринятых способов для получения фурфурола (I) из в-в, содержащих пентозаны, получали I с 10%-ным выходом от сырья, что составляет ~ 50% от теоретически возможного. Предполагая, что низкий выход I является следствием его деструкции во время вторичных р-ций, предложено выводить I из р-ции по мере его образования. Применен способ, по которому в реакционную массу вводят нейтр. не смешивающийся с водой р-ритель, напр. керосин, при этом из 1%-ного р-ра ксилозы с 3—4 н. HCl при 180—190° получен I с 90%-ным выходом от теоретического. Применение в этом процессе H_2SO_4 в качестве катализатора или повышение конц-ии р-ра ксилозы до 2% снижает выход I. При гидролизе соломы с 3 н. HCl в течение 3,5 часа при 85°, гидромодуле 10 получен тот же выход I, как и с 4 н. HCl, в продолжение 2 час. Выход I при введении нейтр. р-рителя в реакционную массу как и для чистых ксилозных р-ров 90% от теоретического. При экстракции I бензолом из 1 вес.%-ных р-ров в 3 н. HCl извлечено > 99% I. Потери HCl при этом составляют 5,4% или 7,9% по отношению к исходному сырью. Потери бензола незначительны. Приведена полная схема получения I из пшеничной соломы и регенерации примененных р-рителей. Выход I из соломы по описанному процессу 9,9 % от сырья. М. Ш.

45103. Факторы, влияющие на поглощение антисептиков. Бриджес (Factors affecting the absorption of preservatives. Bridges J. F.), Timber Technol., 1955, **63**, № 2193, 375—376 (англ.)

На поглощение древесиной антисептиков влияют: анатомическое строение, соотношение заболони и ядра, влажность, условия произрастания леса. Н. Р.

45104. Варка древесины тополя в целлюлозной промышленности. Йёрг (Pappelholzkochung in der Zellstoffindustrie. Jörg Otto), Allgem. Forstzeitschrift, 1953, **8**, № 49, 546 (нем.)

Проведены опытные сульфитные варки древесины тополя, содержащей 15% влаги. Из 55,86 $м^3$ древесины (объемных) получено 7687 *кг* абсолютно сухой целлюлозы (Ц). Ц содержит (в %) α = Ц 86,3; β-Ц 2,7; γ-Ц 10,8. Использование до 15—20% тополевой Ц в композиции бумаги дает хорошие результаты. М. Б.

45105. Сульфитные варки с рециркуляцией отработанных щелоков. Хеглунд (Sulfitkochung mit Ablaugenzurückführung. Hägglund Erik), Das Papier, 1953, **7**, № 3—4, 41—46 (нем.; рез. англ., франц.)

Указанный способ варок позволяет получить целлюлозу без снижения выхода и белизны. Он особенно пригоден для получения целлюлозы из древесины твердых пород. Такие щелока обогащены органич. в-вами и могут быть использованы в качестве топлива. А. Х.

45106. Сульфитная целлюлоза из буковой коры и ее поведение при производстве вискозы. Клейнерт, Вурм (Sulfitzellstoffe aus Buchenrinde und ihr Verhalten im Viskoseprozess. Kleinert Theodor N., Wurm Philipp), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 1, 19—22 (нем.)

При изготовлении вискозного искусств. волокна из целлюлозы, полученной из плохо окоренной буковой древесины, наблюдаются затруднения, вызываемые остатками частиц коры, особенно так называемыми «каменными» клетками. Установлено, что целлюлозные волокна лубяной части буковой коры полностью растворимы при произ-ве вискозы. Сильно минерализированные «каменные» клетки остаются без изменения в процессе сульфитной варки и дальнейшей обработки и вызывают затруднения при фильтровании и прядении вискозы. Приведены результаты исследования хим. состава буковой коры и золы. Для произ-ва вискозной целлюлозы может использоваться только хорошо окоренная древесина бука. М. Б.

45107. Условия хранения варочной кислоты при регенерации SO_2 (Lagerungsbedingungen der Kochsäure in der SO_2-Regenerierung. H. A.), Wochenbl. Papierfabr., 1954, **82**, № 10, 372—373 (нем.)

Исследована зависимость конц-ии SO_2 в сдувочных газах от крепости варочной к-ты и кол-ва инертных газов в варочном котле. Регенерация SO_2 при сохранении крепости варочной к-ты и снижении т-ры варки значительно облегчается при предварительном удалении воздуха (напр., пропаркой) из котла и загруженной в него щепы. Возможно использование регенерационных баков, работающих при относительно низком давлении. Растворимость SO_2 в бисульфитных р-рах определяют по ф-ле: $X = 0{,}03 \cdot V.P./100 \cdot 1{,}0363^t R^{2c}$, где X — содержание SO_2 в водн. р-рах $Ca(SO_3)_2$ в *г/л*; V — содержание SO_2 (в %) в газах в определенном объеме; P — давление в *мм.* рт. ст.; c — процент связанного SO_2; R — константа равная 0,89. Приведены таблицы с значениями R^{2c}, в зависимости от кол-ва связанного SO_2 и изменения фактора $1{,}0363^t$ при изменении т-ры. М. Б.

45108. Завод крафтцеллюлозы. Джонс (A kraft pulp mill. Jones Franklin L.), Paper Mill. News, 1953, **76**, № 2, 12—15 (англ.)

Дается краткий обзор развития произ-ва крафтцеллюлозы, описание его современного состояния в США и применяемого оборудования. Выход целлюлозы по отношению к загруженной в котел древесины составляет 42—46% и при применении горячего рафинирования массы может быть повышен до 52—62%. На з-дах уделяется большое внимание регенерации тепла и химикатов и использованию побочных продуктов (скипидара, смоляного мыла). А. П.

45109. Непрерывный процесс варки отходов древесины дугласовой пихты с высоким выходом крафтцеллюлозы. Мак-Лорин, Уэйлен (Continuous high-yield kraft pulping of douglas-fir lumber waste. MacLaurin D. J., Whalen J. F.), Tappi, 1954, **37**, № 4, 143—147 (англ.)

Крафтцеллюлоза с выходом 60—70% была получена при сульфатной, непрерывной варке отходов (сучьев, вершин, горбылей) древесины дугласовой пихты. Способность размалываться и механич. прочность полученной крафтцеллюлозы соответствовали характеристике целлюлоз (Ц), обычно используемых для изготовления строительных картонов. Выход Ц падает при повышении содержания химикалий в варочном щелоке и увеличении давления пара при пропарке щепы. Прочность Ц возрастает с увеличением размеров щепы и снижением выхода Ц. Калорийность отработанного щелока 3612—4169 *ккал/кг* сухого в-ва. М. Б.

45110. Облагораживание целлюлозы щелочной обработкой при повышенной температуре. Лейгеринг (Zur Kenntnis der Zellstoffveredelung durch Heissalkalisierung. Leugering Hans—Joachim), Das. Papier, 1953, **7**, № 3—4, 47—51 (нем.; рез. англ., франц.)

45111. Об определении приведенной вязкости растворов холоцеллюлозы, холоцеллюлозы, обработанной едким натром, и гемицеллюлоз. Шен, Айруд, Санжени (Sur la détermination de la viscosité intrinsèque d'holocellulose, d'holocellulose traitée par la soude et d'hémicelluloses. Chene Marcel, Ayroud Abdul-Medjid, Sangenis Solange), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1207—1212 (франц.)

Были определены в медноэтилендиаминовом р-ре значения приведенной вязкости р-ров препаратов холоцеллюлозы соломы, обработанных р-рами NaOH раз-

личной конц-ии. Содержание гемицеллюлоз в этих препаратах колебалось в широких пределах (2—34%). Было подтверждено, что к ним приложима ф-ла Мартена $\lg \eta sp/c = \lg [\eta] + k[\eta]c$. Были выделены также гемицеллюлозы и измерена их вязкость в медноэтилендиаминовом р-ре и в 10%-ном р-ре NaOH. Ф-ла Мартена приложима в обоих случаях. Отношение вязкости, определенной в медноэтилендиаминовом р-ре, к вязкости, определенной в 10%-ном р-ре NaOH, равно ~1,3 (изменение в пределах 1,28—1,37). В. В.

45112. **Фракционное растворение целлюлозы в растворах куприэтилендиамина.** **Мюллер, Роджерс** (Summative cupriethylenediamine fractionation of cellulose. Mueller Wm. A., Rogers L. N.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 11, 2522—2526 (англ.)

На примере фракционирования целлюлозы (I) из р-ров в куприэтилендиамине (II) изучен метод суммирующего фракционирования путем фракционного растворения параллельных образцов I в р-рах II с последовательно увеличивающейся конц-ией II в р-ре. В р-рах определяли вязкость и содержание I путем осаждения ее 8 *M* уксусной к-той при pH ~4. Рассчитаны конц-ия I в р-рах, кол-ва растворившегося продукта и приведенные вязкости [η] этих фракций. При нанесении [η] относительно процента растворенной I получают суммирующие кривые распределения. Для перевода в интегральные кривые распределения используют ур-ние: $P = \overline{P}_1F_1 - \overline{P}_2F_2/F_1 - F_2$, где P, $\overline{P}_1$ и $\overline{P}_2$ — соответственно интегральная и средние суммирующие значения η, полученные из результатов проведенных фракционирований, а F_1 и F_2 — процентное содержание I в р-рах II в двух образцах с изменяющейся конц-ей Cu. Метод не применим при низком содержании α-целлюлозы. Он является косвенным и требует математич. обработки очень малых эксперим. величин. Кроме того, растворимость препаратов I зависит и от плотности упаковки молекул в волокне, и в ряде случаев этот фактор сильней влияет на изменение растворимости, чем изменение мол. веса. Е. К.

45113. **Исследование производства ацетилцеллюлозы. XIII. Явление ложной растворимости. Условия и механизм процесса частичного омыления триацетилцеллюлозы в гетерогенной среде. Диэлектрические свойства и сольватация в ацетоновых растворах вторичной ацетилцеллюлозы.** **Асада** (醋酸繊維素に關する研究. 第13報. 偽俗解現象，繊維狀熟散浴の組成熟成反應機構及び熟成物アセトン溶液の透電的性質，電氣抵抗. 溶媒和について・淺田幸作), 繊維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind, Japan, 1953, **9**, № 9, 439—444 (япон.; рез. англ.)

Некоторые препараты триацетилцеллюлозы, полученные путем этерификации в гетерог. среде, обнаруживают явление ложной растворимости. Получение равномерно омыленного вторичного ацетата, при проведении процесса ацетилирования в гетерог. среде, наиболее целесообразно осуществлять в р-ре HCOOH. Повышение т-ры и конц-ии к-ты увеличивает скорость процесса созревания. Диэлектрич. свойства ацетоновых р-ров вторичных ацетатов, полученных частичным омылением в гетерог. среде (электропроводность достигает минимума при содержании связанной CH_3COOH в ацетилцеллюлозе 55%), не отличаются от свойств р-ров вторичных ацетатов, частичное омыление которых проводилось в гомог. среде (электропроводность достигает минимума при содержании CH_3COOH в ацетилцеллюлозе 53—55%). Часть XII, см. РЖХим, 1955, 36222. З. Р.

45114. **Получение тринитроцеллюлозы.** **Беннет, Таймелл** (Preparation of cellulose trinitrate. Bennett C. F., Timell T. E.), Svensk papperstidn., 1955, **58**, № 8, 281—286 (англ.; рез. швед.)

Исследована возможность получения полностью замещенных нитропроизводных целлюлозы с той же степенью полимеризации, как исходная целлюлоза. Применение одного N_2O_5 не приводит к полному замещению нитрогруппами, но вызывает сильную деградацию. Присутствие бортрифторида в HNO_3 и смесях с H_3PO_4 и P_2O_5 не повышает ее нитрующей способности. Смесь, содержащая HNO_3, CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ в отношении 43 : 32 : 25, нитрует хлопковый пух в целлюлозу рами при 0° до предельного содержания N (14,14%) без заметной деградации в течение первых часов. Р-ция протекает медленно, продукты, содержащие <14% N, не растворяются полностью в ацетоне. Продолжительное нитрование не изменяет степени нитрования, но вызывает значительное снижение степени полимеризации, вероятно, вследствие разложения нитрующей смеси. 100 *мл* (108 *г*) уксусного ангидрида медленно прибавляют при т-ре от —20 до —30° к 67 *мл* (100 *г*) 90%-ной HNO_3. К 40 *мл* этой смеси при той же т-ре прибавляют 250 *мг* воздушно-сухого хлопкового пуха и тотчас переносят реакционную смесь в ледяную баню, в которой выдерживают 3 часа при периодич. помешивании; продукт выливают в 2000 *мл* ледяной воды и промывают на воронке со стеклянным фильтром большим объемом дистилл. воды при 0°, затем образец стабилизируют экстракцией CH_3OH в течение ночи. Ряд образцов (определение по полумикро Кьельдалю) содержал 14,08—14,18% N. Ю. В.

45115. **Работа опытной вискозной установки Норвежского исследовательского института целлюлозы и бумаги. Результаты и обсуждение первых серий опытов.** **Эллефсен, Глёэрсен** (Experiences with the P. F. I. viscose pilot plant. Results and discussions of the first experimental routine charges. Ellefsen Ø., Gløersen J. G.), Paperi ja puu, 1954, **36**, № 9, 349—362 (англ.).

45116. **Утилизация отработанных щелоков соломенно-целлюлозного производства.** **Фальднер** (Die Verwertung der Ablaugen der Strohzellstoff-Erzeugung. Faldner Josef), Wochenbl. Papierfabr., 1954, **82**, № 4, 111—113 (нем.)

Изложены предварительные данные о возможности использования отработанных моносульфитных щелоков в качестве удобрений. М. Б.

45117. **Производство и использование щелочного лигнина.** **Мереветер** (The manufacture and utilization of alkali lignin. Merewether J. W. T.), Proc. Austral. Pulp und Paper Inds. Techn. Assoc., 1953, **7**, 101—115 (англ.)

Обзор по вопросу изолирования лигнина из черных щелоков натронного и сульфатного произ-ва целлюлоз. Описаны физ. и хим. свойства лигнина и опыты его технич. использования. Библ. 118 назв. М. Ч.

45118. **Искусственное старение целлюлоз, как критерий устойчивости вырабатываемых из них бумаг, с особым учетом ороговения.** **Недервен, Ройен** (Künstliche Alterung von Zellstoffen als Kriterium für die Haltbarkeit von daraus angefertigten Papieren, mit besonderer Berücksichtigung der Verhornung. Nederveen G., van, Royen A. H. H. van), Das Papier, 1955, **9**, № 19—20, 463—468 (нем.; рез. англ., франц.)

Степень искусств. теплового старения целлюлоз определяют по сопротивлению излому, по вязкости р-ров и по степени пожелтения бумаг. Степень ороговения целлюлоз под влиянием нагрева не является показателем старения. При оценке потери сопротивления излому удобно пользоваться не прямыми показателями числа изломов, а следующим выражением: $1 - \lg V^{\circ}/$

/lg V, где V — число двойных перегибов образца до искусств. старения, а V^s — число двойных перегибов после искусств. старения. Оценка старения целлюлоз по падению вязкости их р-ров характеризует изменение целлюлоз иначе, чем падение сопротивления излому. Степень пожелтения бумаги после искусств. старения находится в некотором соответствии с сопротивлением излому. Описанные три показателя старения взаимно не заменимы, так как характеризуют старение каждый по своему. М. Н.

45119. **Упрощенный способ определения поведения сульфитной целлюлозы и полуцеллюлозы при размоле.** Корте (Ein abgekürztes Verfahren zur Ermittlung des Mahlverhaltens von Sulfit- und Halbzellstoffen. Corte Heinz), Papier, 1953, **7**, № 11/12, 196—205 (нем.; рез. англ., франц.)

45120. **Исследование лигнина и целлюлозы. I. Новый метод определения лигносульфоновой кислоты в сульфитных щелоках при помощи коллоидного титрования.** Сендзю (Untersuchung über Lignin und Zells toff. I. Eine neue Bestimmungsmethode von Ligninsulfosäure in Sulfitablauge durch Kolloidtitration. Senzyu Ryoiti), Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, **26**, № 3, 143—147 (нем.)

Метод основан на осаждении лигносульфоновой к-ты р-ром гликоль-хитозана (I) и определении избытка I р-ром К-соли кислого сернокислого эфира поливинилового спирта при помощи колл. титрования (Terayama, J. Polymer Science, 1952, **8**, 243; Chemical Research, 1949, **I**, 1950, **4**). Т. А.

45121. **Организация пуска новой бумагоделательной машины.** Керри (Organising the start —up of a new paper machine. Currie D. G.), Paper Maker, 1955, **130**, № 5, 454—456, 458, 460, 461 (англ.)

45122. **Исследование основ флотационного процесса Свен-Педерсена с помощью электрофореза.** Хукки, Ринне (An electrophoretic investigation of the fundamentals of the Sveen-Pedersen flotation process. Hukki R. T., Rinne Risto), Paperi ja puu, 1954, **36**, № 4a, 129—140 (англ.)

Установлен харакер поведения волокна и наполнителей в сточной воде бумагоделательной машины при добавлении химикалий, используемых при этом процессе. М. Б.

45123. **Несколько замечаний к проблеме осадков и органических отложений при производстве целлюлозы и бумаги.** Барну (Quelques aperçus récents sur le problème des boues et dépôts organiques des fabriques de pâtes et des papeteries. Barnoud F.), Atomes, 1953, **8**, № 86, 163, 165, 167, 168, 169, 171, 173 (франц.)

Обзор. Библ. 38 назв. А. Х.

45124. **Очистка массы в циклонных очистителях.** Стокман, Рус (Hydrocyklonren ing av massa. Stockman Lennart, Ruus Lennart), Svensk papperstidn., 1955, **58**, № 13, 483—490 (швед.; рез. англ., нем.)

Исследована степень очистки целлюлозной массы в конич. и цилиндрич. циклонных очистителях, в зависимости от давления при вводе массы, сечения вводных мундштуков и конц-ии массы. Устанавливалось также влияние конц-ии массы и сечения мундштуков на кол-во отходов, а также расход энергии на 1 *т* очищаемой массы при разных сечениях мундштуков и при двух разных давлениях на вводе в циклонный очиститель. На степень очистки влияет главным образом конц-ия массы. М. Н.

45125. **Современные методы рафинирования массы.** Витковский (Comments on modern methods of batch refining. Witkowski C. J.), World's Paper Trade Rev., 1954, **142**, № 3, 197—198, 200, 202; Indian Pulp and Paper, 1954, **9**, № 1, 33—36 (англ.)

Освещены современные методы разработки волокна с использованием конич. мельниц (гидрорафинеров) в сочетании с гидроразбивателями и пропеллерными чанами. Дано описание и схемы работы цикличных установок, использующих горизонтальные и вертикальные массные чаны. Отмечается эффективность и экономичность работы размалывающей, двуцикличной установки, состоящей из двух пропеллерных чанов с конич. днищами, с пневматич. клапаном, регулирующим выход массы, направляемой через насос в гидрорафинер, снабженный автоматич. (контролирующим условия работы гидрорафинера) прибором «Doutrol». Двуцикличная установка признана наиболее прогрессивной в технике размола бумажной массы и пригодна для любого вида бумаги. М. Б.

45126. **Автоматическое регулирование давления пара и влажности бумажного полотна.** Снегирев М. М., Бум. пром-сть, 1955, № 5, 13

Автоматическое регулирование давления пара и влажности бумажного полотна на первой и второй бумагоделательных машинах Камского комбината осуществляется перемещением рукоятки дросселя (вешки) от 0 до 90° редуктором от регулятора давления типа К. Р. Д. Пульт управления и регулятор установлены с лицевой стороны машин, у каландра. Даны описание и схема работы регуляторов. Точность регулирования давления пара ± 0,04 *ат*. Использование регуляторов обеспечило поддержание установленной влажности полотна бумаги при большой экономии пара, снизило число обрывов бумажного полотна из-за пересушки и облегчило работу обслуживающего персонала. М. Б.

45127. **Формование элементарного слоя на сеточном цилиндре.** Тольский Г. А., Бум. пром-сть, 1955, № 5, 10—13

Освещены результаты и методы исследования динамики и условий формования элементарного слоя бумажного полотна на сеточном цилиндре бумагоделательных машин цилиндрового типа. Приведены схемы формования волокнистого слоя при различных условиях работы машины (конструкция ванны, направление потока массы и т. д.) При формовании элементарного слоя на сеточном цилиндре, работающем в ванне с противоточной подачей, улучшение характеристики формующегося полотна достигается использованием массы высокого градуса помола, с достаточным кол-вом мелкого волокна. Использование ванн с прямоточной подачей с переливом избытка массы обеспечивает лучшие результаты, если масса содержит миним. кол-во мелкого волокна и имеет низкую степень размола. Значительное улучшение условий формования отмечается при работе машин, имеющих ванну с подвижным, гибким дном, позволяющим регулировать скорость движения потока массы в зазоре ванны. М. Б.

45128. **Размеры частиц канифоли при проклейке клеем, содержащим свободную канифоль, и зависимость их от сорта канифоли и условий приготовления клея.** Зенгер (Die Teilchengrösse bei der Freiharzleimung und ihre Abhängigkeit von der Harzart und den Bildungsbedingungen. Senger Franz), Das Papier, 1954, **8**, № 13/14, 242—247 (нем.)

45129. **Техника нанесения полиэтилена на бумагу.** Арбит (The polyethylene extrusion-lamination technique. Arbit H. A.), Tappi, 1954, **37**, № 162A—164A (англ.)

45130. **Применение полиэтилена для покрытий на бумаге и для других материалов.** Ридли (Recent developments in polythene coated paper and other materials. Ridley C. N.), Paper-Maker, 1954, Mid-Summer, 57—59, 61 (англ.)

45131. **Ультрафиолетовый свет в бумажной промышленности.** Вильямс (Ultra-violet light in the paper industry. Williams A. E.), World's Pa-

per Trade Rev., 1954, **141**, № 15, 1167—1168, 1170, 1172 (англ.)

УФ-лучи можно использовать для определения степени разложения технич. сульфитной целлюлозы; для отличия сульфитной целлюлозы от сульфатной; для определения природы наполнителей; для определения сортности, светостойкости, водостойкости и ряда других показателей. М. Б.

45132. **Влияние солнечного света на прочность проклейки бумаги. Арлов, Янсен** (Der Einfluß des Sonnenlichts auf die Leimfestigkeit des Papiers. Arlov A. P., Jansen O.), Wochenbl. Papierfabrik, 1953, **81**, № 1, 8—11 (нем.)

Воздействие УФ-лучей уменьшает прчность проклейки бумаги при хранении ее в освещенном помещении. Бумага, проклеенная клеем,содержащим свободную канифоль, снижает прочность проклейки сильнее, чем бумага, проклееннаяклеемиз полностью омыленной канифоли. А. Х.

45133. **Свежая и оборотная вода. Котхари** (White water and back water. Kothari P. S.), Indian Pulp and Paper, 1954, **9**, № 1, 95, 97, 99, 101 (англ.)

Указаны 4 типа системы использования оборотных вод (полностью закрытая, суперзакрытая, полностью открытая и частично открытая) и их характеристика. Дан примерный расчет кол-ва отходящей и потребляемой в произ-ве оборотной воды в разных стадиях произ-ва, а также потребления свежей воды. С. И.

45134. **Обработка бумаги на стопорезках. Гулд** (Paper handling at the trimmers. Gould John V.), Tappi,1955, **38**, № 6, 149A—150A (англ.)

Приведена схема механизированной поточной линии для обработки бумаги на стопорезках. С. И.

45135. **Офсетная бумага, ее производство, свойства и пригодность для печати. Коцецкий** (Papier offsetowy, jego produkcja, właściwości i przystosowanie do druku. Kocięcki Jan), Poligrafika, 1955, № 5, 138—143 (польск.)

Рассмотрены вопросы деформации офсетной бумаги под влиянием набухания (гистерезиса), растяжимости, ориентации и структуры волокон, наблюдаемых при увлажнении и сушке бумаги. Рекомендуется выдерживание бумаги в определенных условиях для достижения требуемой влажности бумаги. Уменьшение относительной влажности воздуха на 10% соответствует уменьшению влажности в бумаге на 1%. Процесс выдерживания продолжается 6—8 час. Бумага должна выдерживаться в спец. камерах на вешалках типа транспортера с бесконечной лентой длиною 40—80 *м* со скоростью 12 *м/мин* или «карусельных», достоинство которых заключается в интенсивном движении воздуха. Поступление воздуха осуществляют приточно-вытяжной вентиляцией. Приборы для кондиционирования воздуха работают автоматически: колебания т-ры 18—22°, относительной влажности 50—65% летом и 50—55% осенью и зимой. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 30908. Е. Г.

45136. **Окрашивание бумажной массы. Кэри** (The colouring of paper stock. Carey B. J. R.), Paper-Maker, 1954, Mid-Summer, 9—12, 14—16, 18—22, 24—26. (англ.)

Рассмотрены нерастворимые красящие в-ва (минер. пигменты, искусств. органич. и неорганич. пигменты), органич. красители (кислые, основные, прямые), порошки и пасты; их применение в виде р-ров и дисперсий. А. Х.

45137. **Пластики в производстве бумаги. Ян, Станнетт** (Plast-papperssammansättningar. Jahn E. C., Stannett V.), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 9, 331—334 (швед.; рез. англ., нем.)

45138. **Требования к бумаге, применяемой для приготовления многослойных бумаг. Осборн** (Paper characteristics for laminating. Osborne K. W.), Paper Mill News, 1953, **76**, № 14, 9, 23 (англ.)

Рассмотрены: напряжения в листах при склеивании, влияние поверхности листов, склеивающие в-ва, влажность листов бумаги и воздуха при изготовлении и хранении продукции, коробление и его причины. Е. Г.

45139. **Вопросы влажности при производстве гофрированного картона. Часть I. Шенберг** (Moisture problem in corrugated operations. Part 1. Schoenberg William), Fibre Confainers, 1953, **38**, № 7, 60, 62—64, 65, 66, 68, 69 (англ.)

45140. **Вращающийся смолоотделитель. Правдин** (Otáčívy odlučovač pryskyřice. Pravdin S. N.), Papír a celulosa, 1954, **9**, № 12, 259—260 (чеш.) Перевод см. РЖХим, 1955, 22639

45141. **Дисковая сортировка Крама. Новое в области тонкого сортирования массы. Вогт, Спирин** (Cram disk screen... a new concept in the fine screening of pulp. Vogt R. A., Spearin W. E.), Paper Ind., 1954, **36**, № 3, 292—294 (англ.)

Сортирующая пластина сортировки имеет форму диска, установленного в вертикальном положении. Масса подводится к центру диска. На некотором расстоянии от сортирующей пластины, со стороны поступления массы, расположено лопастное колесо, вращением которого масса частично центрифугируется (отброс более грубой массы к периферии диска), а частично кружится по пластине (к пластине и от нее). Тонкое волокно при этом проходит через шлицы сортирующей пластины и отводится с ее противоположной стороны (поверх спец. перегородки). Грубая масса собирается в кольцеобразном желобе, расположенном по окружности сортирующей пластины,и отводится непрерывным потоком. Использование сортировки Крама (Crama) целесообразно в первой ступени сортирования древесной массы. М. Б.

45142. **Многовальные суперкаландры. Эйдлин И. Я., Галеев Г. Б.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. В. М. Молотова, 1955, № 3, 168—175

Рассмотрены конструкции основных узлов многовальных суперкаландров (СК), используемых для одно- и двусторонней отделки ролевой бумаги. Они подразделяются на два типа: для культурных бумаг (повышение гладкости и лоска) и для технич. бумаг (уплотнение и выравнивание толщины). Приведена характеристика обоих типов СК. Отмечается сложность и малоизученность процесса каландрирования, что не позволяет существенно изменить технологию отделки и конструкцию СК. М. Б.

45143. **Централизованный контроль и управление в рольном отделении. Петерсен** (Elektrisk centralbetjening af et refiner-holloenderi. Petersen P. Gregers), Norsk skogind., 1954, **8**, № 4, 137—143 (норв.; рез. англ.)

Рассмотрена установка, имеющаяся на датской ф-ке фирмы «De Forenede Papirfabrikker». М. Н.

45144. **Измерение сил, удерживающих воду в полотне бумаги во влажном состоянии. Баркас, Халлан** (A measurement of the forces of liquid retention by wet paper making fibres. Barkas W. S., Hallan R.), World's Paper Trade Rev., 1953, 52, 57, 58, 60, 62, 64, 67, 68 (англ.)

Описан метод и аппарат для определения содержания влаги при статическом равновесии в полотне бумаги во влажном состоянии. Содержание влаги определено при различных напряжениях (до 18 *см* рт. ст.). Описан и самый метод листообразования. Е. Г.

45145. **Лабораторные исследования пригодности некоторых приборов для быстрого определения содержания влаги в бумаге. Брехт, Кёрнер** (Labo-

ratoriumsuntersuchungen über die Eignung einiger Geräte zur Schnellmessung des Papierfeuchtigkeitsgehaltes. Brecht Walter, Körner Ludwig), Das Papier, 1954, 8, № 13/14, 247—258 № 19/20, 419—430 (нем.; рез. англ., франц.)

Проверена пригодность четырех электроприборов для определения содержания влаги в бумаге. При помощи трех из них измеряется сопротивление бумаги прохождению электрич. тока, при помощи четвертого определяется диэлектрич. постоянная. Диапазон колебаний влажности, измеряемой приборами, составляет в среднем 6—18% для бумаг без наполнителей и 3—10% для наполненных бумаг. Все испытанные приборы пригодны для быстрого определения влажности бумаги (отдельных образцов). Точность определения ±0,3±±04,%. Затрата времени 1—3 мин. на 10 замеров. Приборы должны быть предварительно калиброваны, так как помимо влаги на точность определения влияет ряд свойств бумаги. М. Б.

45146. Значение контроля вязкости в бумажной промышленности. Карлайл (The importance of viscosity control. Carlisle L. O.), Tappi, 1954, 37, № 6, 191A — 193A (англ.)

45147 П. Производство новых продуктов из элемадиеноловой кислоты и ее производных (Manufacture of new degradation products of elemadienolic acid and its derivatives) [Ciba Ltd]. Инд. пат. 46624, 4. 53 [J. Scient. and Industr. Res., 1953, **A12**, № 6, 309 (англ.)]

На продукты, полученные в результате отщепления карбоксильной группы от элемадиеноловой к-ты, действуют окислителем. Я. К.

45148 П. Метод уплотнения древесины. Херитидж (Method of densifying wood. Heritage Clark C.) [Weyerhauser Timber Co.]. Пат. США 2666463, 19.01.54

Свежесрубленную древесину быстро нагревают в ВЧ-поле для понижения влажности до предварительно определенной величины (обычно между 15% и точкой насыщения волокна) и пластифицирования естественного лигнина в присутствии оставшейся влаги; после чего немедленно, чтобы древесина не потеряла значительного кол-ва полученного ее тепла, применяют давление для сжатия древесины до определенной толщины. Л. М.

45149 П. Способ получения сульфитной целлюлозы. Хеглунд, Стокман (Förfaringssätt vid framställning av sulfitcellulosa. Hägglund E. K. M., Stockman L. G.) [Svenska Cellulosaföreningens Centrallaboratorium (Cellulosaindustriens Centrallaboratorium)]. Швед. пат. 139400, 23.06.53

Сульфитную целлюлозу получают с применением варочной жидкости, содержащей отработанный щелок, взятый непосредственно от предыдущих варок при т-рах, не превышающих 115°. Способ исключает возможность получения черных варок. М. Н.

45150 П. Способ удаления накипи из подогревателей, применяемых при производстве сульфитной целлюлозы. Йохансcон (Sätt att avlägsna beläggningar i kalorisatorer vid framställning av sulfitcellulosa. Johansson A. J.). Швед. пат. 140757, 9.06.53

Для удаления накипи из подогревателей, применяемых для нагревания циркулирующей варочной жидкости при сульфитных варках, сдувочные газы и пары после окончания варки вместе со свежей варочной жидкостью или с водой вводятся в кислотные каналы подогревателя и направляются в том же направлении, что и варочная жидкость во время варки. М. Н.

45151 П. Древесная целлюлоза и метод ее получения (Wood pulp and method of producing same) [Rayonier. Inc.]. Англ. пат. 718188, 10.11.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, i 797 (англ.)]

В высушиваемую очищ. древесную целлюлозу (Ц) при повышенной т-ре (для получения сухих листов целлюлозы) перед окончанием процесса сушки добавляют 0,015—5 вес. % (на абсолютно сухой вес. Ц) смешанный простой эфир, содержащий полиоксиэтиленовый радикал (8—50 оксиэтиленовых остатков) и алифатич. углеводородный радикал с C > 7, который обусловливает предпочтительную растворимость данного эфира в воде, или, по крайней мере, делает его растворимым в воде (напр., эфир лауринового спирта и декаоксиэтилена). Добавление эфира предотвращает в процессе формования сухих листов потерю реакционноспособности Ц, необходимую для получения производных Ц, в особенности, ацетатов Ц. Обработанная таким образом Ц дает после ацетилирования прозрачный, не содержащий волокон р-р, а при ксантогенировании хорошо фильтрующуюся вискозу. Л. М.

45152 П. Целлюлоза (Cellulose) [British Celanese Ltd]. Австрал. пат. 152737, 20.08.53

Лигноцеллюлозный материал нагревается с гомогенной смесью галоидного соединения ф-лы XRYR′ и органич. разбавителя для него. В указанной ф-ле X — Cl или Br; Y — O или S; R — углеводородный радикал, связанный с X алифатич. связью, R′ — H, одновалентный углеводородный радикал, двувалентный углеводородный радикал, связанный второй связью с R, или ацил. А. П.

45153 П. Производство целлюлозы и производных целлюлозы. Бейт, Роджерсон, Пич (Production of cellulose and cellulose derivatives. Bate St. C., Rogerson W. A., Peach F. G.) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 686311, 21.01.53 [Das Papier, 1953, **7**, № 2122, L106—L107 (нем.)]

Лигно-целлюлозный материал, напр. эвкалиптовую древесину, нагревают в течение 1—3 час. до 120—140° с многократным по весу кол-вом смеси. Материал отфильтровывают, промывают, отбеливают и обрабатывают теплым водн. 18%-ным р-ром NaOH. Содержание α-целлюлозы выше, чем при применении обычного натронного способа. Смесь состоит из р-ра хлоргидрина (этиленхлоргидрина) или хлорсодержащего сложного эфира ($ClCH_2CH_2OOCCH_3$) в высококипящем органич. р-рителе (уксусная к-та, ксилол) в соотношении 1—3 :1. А. П.

45154 П. Отбельная установка и метод отбелки целлюлозы. Юхансен (Bleaching plant and method of bleaching cellulose pulp. Johansen Rolf Jomar) [Aktiebolaget Kamyr]. Пат. США 2711359, 21.06.55

Процесс отбелки целлюлозы (Ц) состоит не менее как из одной операции, которую производят в отбельной башне; отбеленную Ц выгружают вверху башни и затем промывают на фильтре. Усовершенствование заключается в разбавлении отбеленной Ц вверху башни промывной жидкостью с последующим спуском Ц по вертикальной трубе, верх которой открыт в атмосферу, и в выпуске разб. массы под давлением вместе с воздухом, поступающим из нижней части спускной трубы, в приспособление для разделения жидкости и воздуха. В фильтре, работающем под давлением, масса отделяется от воды и воздуха. М. Н.

45155 П. Процесс непрерывной этерификации целлюлозы в гомогенной фазе. Клеви, Робен (Procédé continu pour l'estérification, en phase homogène, de la cellulose. Clevy Roland, Robin Jean) [Rhodiaceta]. Франц. пат. 1076128, 22.10.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 3, 489 (франц.)]

Этерификация производится в одном из аппаратов, описанных во франц. пат. 932476 с приспособлениями, регулирующими т-ру и размер отверстий для подачи реагентов. Н. Р.

45156 П. Стабилизация эфиров целлюлозы. Симор, Уайт, Розен (Stabilization of cellulose esters. Seymour George, White Blanche B., Rosen Leonard J.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 498930, 29.12.53

Для стабилизации ацетата целлюлозы, содержащего 55—57% связанной уксусной к-ты обрабатывают ацетат целлюлозы при 20—30° водн. р-ром, содержащим 0,1—10% (от веса ацетата) поверхностноактивного неионогенного в-ва (простой эфир полиалкиленового спирта) декантируют водн. р-р; нагревают ацетат при 130—160° и давл. от 0,703 до 5,976 *кг/см²* в течение 0,5—6 час. с 10—30 ч. (на каждую вес. часть абсолютного сухого ацетата) водн. р-ра щелочи, содержащего < 5 частей щелочи на 1 млн. частей воды. Л. М.

45157 П. Метод приготовления щелочной целлюлозы. Паттон (Method of preparing alkali cellulose. Patton Francis M., Jr) [American Enka Corp.]. Пат. США 2681908, 22.06.54

Пачка целлюлозных листов во время обработки водн. р-ром щелочи вначале поддерживается в вертикальном положении у нижней кромки, расположенной у дна аппарата для мерсеризации. При постепенном введении р-ра щелочи в аппарат уровень р-ра в аппарате повышается и соответственно приспособление для поддерживания листов перемещается от их нижнего края к верхнему. Л. М.

45158 П. Получение триалкилкарбаматов целлюлозы. Пикл (Cellulose trisalkylcarbamates and process of making the same. Pikl Josef) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2668168, 2.02.54

Триалкилкарбаматы целлюлозы (Ц), в частности триоктадецилкарбамат Ц получают при взаимодействии 1 моля Ц (в расчете на $C_6H_{10}O_5$) с 6—9 молями алкилизоцианата, содержащего 2—18 атомов углерода в алкильном радикале. Р-цию ускоряют при нагревании реакционной смеси в достаточном кол-ве диметилформамида для получения легко перемешиваемой массы; т-ра р-ции должна быть ≥ 80°, но ≤ 160° Л. М.

45159 П. Использование черных щелоков целлюлозных заводов (Thermal recovery of black liquors from cellulose paper mills) [Office Central de Chauffe Rationnelle]. Англ. пат. 698101, 7.10.53 [World's Paper Trade Rev., 1953, **140**, № 25, 1880 (англ.)]

Сжигание отработанных щелоков производится в 2 камерах. В 1-й камере щелок обезвоживается, обогащаясь углеродом, который сгорает в CO_2 и CO с преобладающим кол-вом последнего; неорганич. в-ва сплавляются. Газообразные продукты сгорают во 2-й камере, являющейся топкой парового котла. А. П.

45160 П. Фильтрующее устройство, применяемое при непрерывном производстве целлюлозы. Обеншейн (Strainer mechanism for use in continuous cooking of chips in the manufacture of pulp. Obenshain David Noel) [West Virginia Pulp and Paper Co.]. Пат. США 2680684, 8.06.54

В варочном котле, применяемом при непрерывной варке целлюлозы и снабженном приспособлением для непрерывной выгрузки, фильтрующее устройство расположено в его нижней части по пути движения щепы и состоит из серии фильтрующих воронкообразных элементов, концентрически вставленных один в другой; их суженные части расположены по направлению движения щепы, поверхности же между элементами в области соединения их друг с другом такие, что позволяют проходить через них жидкости, но не пропускают щепу. Имеется также устройство для вывода из котла отделенной от щепы жидкости. С. И.

45161 П. Способ облагораживания бумаги. Кёлер, Хардер (Verfahren zur Veredlung von Papieren. Köhler Rudolf, Harder Hans) [Henkel und Cie, G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 922983, 31.01.55 [Das Papier, 1955, 9, № 7/8, L 40 (нем.)]

Для облагораживания бумаги или картона на их поверхность наносят (в произвольно выбранном месте производственного процесса) отверждающийся, водорастворимый продукт конденсации фенола и формальдегида, содержащий сульфогруппу, с последующим отверждением его нагревом. М. Б.

45162 П. Обработка фильтровальной бумаги смолой. Кита (Resin treatment of filter paper. Kita Hozumi). Япон. пат. 3408, 21.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 14, 8542 (англ.)]

Фильтровальная бумага погружается в 15%-ный р-р мочевиноформальдегидной смолы. Смола удаляется в вакууме. Затем бумага обрабатывается сжатым воздухом при 4 *кГ/см²*. Предел прочности на растяжение увеличивается в 10 раз, скорость фильтрования в 2,5 раза по сравнению с необработанной бумагой. А. Х.

45163 П. Бумага со скрепленными волокнами и способ ее приготовления. Келгрен, Маршалл (Papper med sammanbundna fibrer och sätt att framställa detta. Kellgren W., Marschall J. W.) [Minnesota Mining & Manufacturing Co.]. Швед. пат. 144058, 9.02.54

Крепированную бумагу каландрируют и пропитывают эластичным и гибким материалом, связующим волокна. Получают гладкую, пористую бумагу, способную растягиваться не менее чем на 10% своей длины. М. Н.

45164 П. Водонепроницаемый картон для звукоизоляции (Waterproofing of boards used for sound-proofing purposes) [Council of Scientific and Industrial Research]. Инд. пат. 48275, 17.11.53

Обрабатывают картон смачивающим в-вом, погружают в латекс, смешанный со стабилизатором, ZnO, S, ускорителем и антиоксидантом и вулканизуют обработанный картон. М. Б.

См. также: 43279, 43281. 43328, 43362, 43363, 43374, 43380, 43381, 43445, 43559, 43576, 44434, 44604, 44605, 44615, 44638, 44662, 44991, 44992, 45065, 45277, 45280, 45331, 45335, 45340, 45350, 45358, 45363, 45403, 45514, 45529, 45546; 13184Бх, 13655Бх, 13521Бх

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

45165. Международный конгресс по вопросу научных исследований для текстильной промышленности. Часть I. — (International congress of scientific research applied to the textile industry (Specially contributed) Part I.—), Fibres, 1955, 16, № 8, 267—271 (англ.)

Краткое изложение докладов на конгрессе в Брюсселе, посвященных научным исследованиям в текстильной пром-сти. Доклады были посвящены связи биологии с исследованием текстильных волокон, свойствам различных видов искусств. и синтетич. волокон, свойствам высокопрочного вискозного шелка, связи между эластич. и оптич. свойствами целлюлозных волокон, кинетике продольного и поперечного набухания вискозного шелка, усталостной прочности вискозного кордного шелка, определению карбонильных групп в оксицеллюлозе, методам формования высокопрочного ацетатного волокна, стабилизации структуры полиэфирных волокон, связи между молекулярной структурой волокон и их влагопоглощением и другим вопросам. А. П.

45166. Прогресс в промышленности искусственных и синтетических волокон. Роснер (Poster w przemysle włókien sztucznych i syntetycznych. Rosner

Tadeusz), Przem. włókienniczy. 1954, 8, № 4, 116—119 (польск.)

Обзор свойств и методов произ-ва вискозного, ацетатного, белковых и синтетич. волокон. Описаны новые технологич методы получения вискозного волокна: двух - и трехванный метод формования, новые составы прядильных ванн, методы определения строения волокон. Рассматриваются аппараты и установки, применяемые при произ-ве искусств. волокон. Подчеркивается значение полиакрилонитриловых волокон. W. Tuszko

45167. **К исследованию химических волокон. Элёд** (Zur Kenntnis der Chemiefasern. Elöd Egon), Brennstoff-Chemie, 1953, 34, № 5/6, 66—71 (нем.)

По хим. строению текстильные волокна делят на 3 группы: 1) волокна, полученные из высокомолекулярных парафинов и их производных; 2) волокна, содержащие в цепях главных валентностей атомы кислорода; 3) волокна, содержащие в цепях главных валентностей атомы азота. Приведены микрофотоснимки поперечных срезов различных волокон. А. Р.

45168. **О сырьевой базе Болгарии для развития промышленности искусственного и синтетического волокна. Димов** (Върху суровинчата база у нас за развитие на промишленност за химични (изкуствени и синтетични) текстилни влакна. Димов Кирил), Тежка промишленост, 1955, 4, № 9, 8—12 (болг.)

45169. **Успехи в химии полимеров. Часть II. Полиакрилаты. Сомерс** (Polymer progress. Part 2. Acrylics. Somers J. A.), Brit. Rayon and Silk J., 1955, 31, № 370, 64, 66 (англ.)

Обзор. Часть I см. РЖХим, 1956, 2470. П. Ч.

45170. **Моноволокно из полистирола. Связь между параметрами производства и свойствами волокна. Клирман, Карам, Вильямс** (Monofilaments et crins en polystyrène. Relations entre les paramètres de fabrication et les propriétés. Cleerman K.-J., Karam H.-J., Williams J.-L.), Ind. plast. mod., 1954, 6, № 7, 30—32; № 8, 57, 59, 61, 63, № 9, 47, 49, 51, 53 (франц.)

Описана схема прядения моноволокна из полистирола. Рассматривается теория деформации аморфных полимеров в приложении к процессу вытягивания полистирола и применение способа двулучепреломления для определения степени ориентации. Изучено влияние т-ры и скорости вытягивания на ориентацию моноволокна из полистирола. Изучена усадка этого волокна в различных условиях. Рекомендуются следующие параметры получения максимально-ориентированного моноволокна из полистирола: вытягивание производить при 120—130° и повышенной скорости, при кратности вытяжки, несколько меньшей, чем максимально возможная при данной т-ре. Если волокно вытянуто слишком сильно, оно становится белесым и его прочность на изгиб падает. С. Б.

45171. **Завод вискозного штапельного волокна фирмы «S. A. Fabelta» в г. Цвийнерде. Анрион** (L'usine zwijnaerde de la S. A. Fabelta. Henrion Ed.), Rev. Soc. roy. belge ingrs et industriels, 1954, № 7—8, 329—331 (франц.)

Краткое описание произ-ва вискозного штапельного волокна в г. Цвийнерде (Бельгия) на 60 *т* волокна в сутки. А. П.

45172. **О выборе способа фильтрации вискозы (В порядке обсуждения). Пащенко П. П.,** Текстильная пром-сть, 1955, № 9, 34—35

Рассмотрены преимущества и недостатки различных способов передачи вискозы в приемные баки через 1-ю, 2-ю и 3-ю фильтрации. Способ передачи вискозы шестеренчатыми насосами при поддавливании сжатым воздухом при давл. 0,7 *ати* является нецелесообразным и неэкономичным. Предлагается производить передачу вискозы только шестеренчатыми насосами без поддавливания сжатым воздухом. С. З.

45173. **Фильтруемость вискозы. VII. Влияние давления при фильтрации. Востерс** (Filterability of viscose. VII. Influence of the filtration pressure. Vosters H. L.), Svensk papperstidn., 1955, 58, № 19, 699—705 (англ.; рез. швед., нем.)

Между фильтрационным числом F_W и начальной скоростью фильтрации D_0 было установлено соотношение $F_W = D_0^{0,5-m}/2Kc_0$, в котором m и K — константы. Для большинства фильтр-материалов и для хорошо или средне-фильтрующихся вискоз $m = 0$. Отсюда выводится «приведенное» число фильтрации: $R_v = F_W/D_0^{0,5-m}$. Начальная скорость фильтрации зависит от вязкости вискозы η и начального давления P: $D_0 = Pk/\eta$. Здесь K — константа. Для жидкостей со структурной вязкостью величина η зависит от усилия сдвига τ, которое, в свою очередь, зависит от давления $P\,(\tau = PK)$. Поэтому: $D_0 = PK/\eta\ (1 - aPK)$. Приведенные зависимости подтверждены экспериментально. В общем виде ур-ние фильтрации вискозы может быть написано в виде: $-aD/dt = Kc_0D_0^m D^x = ZD^x$, где K, x, Z, m — константы. Величина x не зависит от давления, но сильно изменяется со временем. Часть VI см. РЖХим, 1956, 30946 А. П.

45174. **Влияние поверхностноактивных веществ при получении вискозного раствора и формовании из него волокна. I, II, III. Элёд, Гётце,Раух** (Untersuchungen über die Wirkung grenzflächenaktiver Verbindungen bei der Herstellung und Verspinnung von Viskose. I, II, III. Elöd E., Götze K., Rauch H.), Reyon, Zellwolle und and Chemiefasern, 1955, № 5, 321—324, 326, № 10, 680—682; № 11, 751—754, 756—757 (нем.)

Часть I. На з-дах вискозного волокна применяют поверхностноактивные в-ва для повышения равномерности мерсеризации целлюлозы и предсозревания щел. целлюлозы, ускорения и повышения равномерности ксантогенирования щел. целлюлозы, получения прозрачной и хорошо фильтруемой вискозы, повышения прядомости вискозы и снижения завара фильер. Применяются анионактивные мыла, низко- и высокосульфированные масла и жирные к-ты, сульфированные жирные спирты, сульфонаты, катионактивные препараты на базе аммониевых, фосфониевых, сульфониевых соединений, аминов, пиридиниевых оснований, неоиногенные препараты и т. п. Для облегчения фильтрации вискозы из хлопковой целлюлозы или из облагороженных целлюлоз, содержащих менее 0,07% смол, растворимых в эфире, предлагается применение мыл на основе смоляных к-т. Для получения волокна без молочных пятен предлагаются добавки 0,05—2,0% высокосульфированных жирных к-т. Для повышения равномерности мерсеризации предлагается добавлять к рабочей щелочи алкиларилсульфонаты. Различные поверхностноактивные в-ва распределяются на 7 групп: 1 — низкосульфированные масла типа ализаринового масла, 2 — высокосульфированные жирные к-ты типа Престабитоль, 3 — высокосульфированные жирные к-ты, с добавкой в-в, облегчающих растворение в рабочей щелочи, 4— алкилированные или оксиэтилированные четвертичные аммониевые соли, 5—оксиэтилированные жирные амины, в молекуле которых содержится 12—20 остатков окиси этилена, 6—алкилированные или оксиэтилированные соли аминосульфированных к-т, содержащих 12—20 остатков окиси этилена, 7—оксиэтилированные жирные спирты, в молекуле которых содержатся 25—30 остатков окиси этилена. Добавки поверхностноактивных в-в снижают поверхностное натяжение вис-

козы, облегчают обезвоздушивание и фильтрацию. Значительное снижение поверхностного натяжения вискозы достигается при добавлении в-в 1,4,5 групп, незначительное снижение — при добавлении в-в 7-ой группы. По ускорению обезвоздушивания добавки располагаются в ряд 5 ⩾ 6 ⩾ 4 > 1 ⩾ 3 > 2 ⩾ 7. Добавка в-в 7-ой группы создает устойчивую пену, мешающую удалению воздуха. В-ва 5-й и 6-ой групп облегчают обезвоздушивание, т. к. пена легко исчезает.

Часть II. При произ-ве вискозного шелка скорость намотки нити обычно в 1,2—1,8 раза превышает скорость вытекания вискозы из фильеры, при прядении вискозного штапельного волокна это отношение равно 1,8—2,4. Поэтому вискоза должна обладать высокой прядомостью. Добавка поверхностноактивных в-в к вискозе в кол-ве 1 *г/л* обычно увеличивает прядомость вискозы в 3 раза, что позволяет прясть с более высокими скоростями. Дальнейшее увеличение кол-ва добавочных поверхностноактивных в-в не улучшает прядомости. Неионогенные оксиэтилированные препараты не повышают прядомости вискозы. Способность свежесформованных волокон к вытягиванию не изменяется при добавлении поверхностноактивных в-в к вискозе, но повышается скольжение нити на прядильном диске.

Часть III. Добавка поверхностноактивных в-в к вискозе не влияет на прочность и разрывное удлинение получаемого волокна. Появление молочных пятен на шелке при выпрядании молодых вискоз предотвращается добавлением к вискозе препаратов, не разлагающихся в осадительной ванне и обладающих достаточной поверхностной активностью в кислой среде. Добавление поверхностноактивных в-в обычно резко уменьшает кол-во засоренных фильер — с 3,40% после 8 час. прядения до 0,03—0,38 %. Наоборот, в-ва, разлагающиеся в кислой среде с выделением масел, увеличивают число засоренных фильер до 10,3%. Неразлагающиеся в ванне анионактивные в-ва понижают кол-во засоренных фильер на 30%, катионактивные в-ва и неионогенные в-ва, которые образуют соли в ванне и становятся катионактивными, понижают засорение фильер на 90—100%. Одновременно уменьшается отложение примесей в отверстиях фильер, образующихся вследствие возникновения электрич. тока (катод — фильера, анод — свинец, напряжение 10 *мв*). А. П.

45175. Исследование механизма формования вискозного волокна. III. Взаимодействие ксантогенатных волокон с Zn^{2+}. IV. Свойства Zn^{2+}-ксантогенатных волокон и ориентационная рубашка вискозного шелка. Ока, Ёкоути (ビスコースの紡糸機構に關する研究. 第3報. ザンテートモデルフイラメントとZn⁺⁺との反應について. 第4報. Zn⁺⁺ザンテートを經たモデルフイラメントの特性及びそのスキンとの對應について. 岡敵太郎, 横内澤), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 6, 308—316 (япон.; рез. англ.)

Часть III. Кинетика р-ции между ксантогенатным волокном и Zn^{2+} в ванне определяется ур-нием 2-го порядка $dx/dt = k(a-x)(b-x)$, где a и b — начальные кол-ва тиокарбоновых групп и Zn^{2+}; x — кол-во Zn^{2+}, прореагировавшего за время t, и k — константа скорости. Величина k зависит от диаметра волокна, т-ры р-ции, величины γ-ксантогената и присутствия в ванне других катионов. Ксантогенатное волокно было получено выпряданием вискозного р-ра в холодный 15%-ный водн. р-р NH_4Cl.

Часть IV. При рассмотрении поперечных срезов полученных Zn-ксантогенатных волокон под микроскопом резко различаются два слоя: внешний, Zn-содержащий слой, и внутренний, не прореагировавший с Zn; толщина внешнего слоя зависит от т-ры и времени р-ции, конц-ии Zn^{2+} в ванне и γ-ксантогенатного волокна. После полного разложения ксантогената этого волокна, гидратцеллюлозное волокно также содержит два слоя, причем внешний слой — ориентационная рубашка — точно соответствует слою Zn-ксантогената, а внутренний слой соответствует внутреннему слою ксантогенатного волокна, не содержащему Zn. Поэтому предполагается, что причиной появления ориентационной рубашки является образование Zn-ксантогената. Часть II см. РЖХим, 1955, 2:664. А. П.

45176. Прядение упрочненного медноаммиачного волокна. Буссе (Du filage de la rayonne à résistance accrue. Bousset René), Ind. text, 1954, № 815, 709—710 (франц.)

Для получения упрочненного медноаммиачного волокна необходимо соблюдение трех условий: 1. Ориентация макромолекул не должна нарушаться слишком большим трением (⩽ 50 *дин/см²*) между волокном и осадительной ванной. Для этого скорость движения нити должна быть близкой к скорости циркуляции ванны. 2. Вытяжка волокна должна начинаться не раньше, чем волокно достигает «оптимального состояния коагуляции», характеризующегося вязкостью 50 000—60 000 *пуаз*. Расстояние a от фильеры, на котором должен начаться процесс вытяжки, вычисляется по эмпирич. ф-ле: $a = m \cdot t \cdot V \cdot a$ (*см*), где m — коэфф., зависящий от т-ры (при 15° $m = 0{,}67$; при 45° $m = 0{,}20$), t — титр волокна, $V \cdot a$ — скорость истечения прядильного р-ра в *м/мин*. 3. Процесс вытяжки должен итти медленно. При прядении, согласно предложенной схеме, можно получить волокно с прочностью 4—5 *г/денье*. С. Б.

45177. Новое в производстве ацетатного волокна. Зиппель (Neues von der Azetatfaser. Sippel A.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern., 1954, **32**, № 12, 737—741 (нем.)

Обзор. Библ. 20 назв. В. Д.

45178. Стекловолокно как сырье для текстильной промышленности. Бобет (Az üvegszál mint textilipari nyersanyag. Bobeth Wolfgang), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1954, 5, № 1-2, 217—233, hozzasz. 234—238 (венг.)

Обзорный доклад. Библ. 15 назв. Г. Ю.

45179. Производство поливинилхлоридных волокон. XIV. Набухание и термоусадка. Икома (ポリ塩化ビニール纖維の製造に關する研究. 第14報. P.V.C. 纖維加熱及び膨潤兩効果の相對性に就いて. 生駒一郎), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1953, 9. № 11, 574—576 (япон.; рез. англ.)

Волокна, вытянутые в набухшем состоянии, и волокна, подвергнутые термообработке, имеют одинаковую структуру и механич. свойства при нормальных т-рах. Кристаллизация, имеющая место при термообработке, необходима для повышения термостойкости (понижение термоусадки и повышение т-ры размягчения). А. П.

45180. Способ придания стилоновым волокнам матового вида и шероховатой поверхности. Новаковский, Хшчонович, Брайтер (Sposób nadawania włóknom steelonowym matowego wyglądu i szorstkiej powierzchni. Nowakowski Aleksander, Chrzczonowicz Stanisław, Brajter Ludwik), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1955, № 9, 73—79 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследована возможность облагораживания стилонового волокна путем обработки его поверхности N-метилолпроизводным стилона после набухания в р-ре HCOOH. Волокно погружают на 3 мин. в 30%-ный р-р HCOOH при 20°, затем после центрифугирования в р-р N-метилолпроизводного стилона (в 1%-ном р-ре $NaHCO_3$ в 87%-ном C_2H_5OH, т-ра 75°). При этом на поверхности волокна образуется пленка, прорываемая выделяющи

ся CO_2, так что поверхность становится матовой и шероховатой. После 2-минутной обработки волокно снова центрифугируют и погружают на 1—2 мин. в коагуляционную ванну, содержащую 5% HCl (т-ра 20°), затем центрифугируют, промывают водой и сушат. Прирост веса волокна после облагораживания составляет 5%, степень полимеризации падает на 4%. Образовавшаяся пористая пленка устойчива даже к кипящему мыльному р-ру, механич. прочность волокна несколько увеличивается. Облагороженное волокно окрашивается лучше исходного. Метод позволяет использовать отходы стилонового волокна (для получения N-метилолпроизводного), не требует спец. оборудования, отличается простотой и дешевизной. З. Б.

45181. Метод облагораживания стилонового волокна. **Хшчонович** (Metoda uszlachetniania włókien steelonowych. Chrzczonowicz Stanisław), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1955, № 9, 81—91 (польск.; рез. русс., англ.)

Разработан метод облагораживания стилоновых (полиамидных) волокон, основанный на хим. обработке их р-рами стилона в спирт. р-ре $CaCl_2$ с последующим выщелачиванием водою. Волокно становится матовым и шероховатым, как шерстяное. Предложено 3 варианта метода матирования: во всех случаях волокно погружают в спирт. р-р $CaCl_2$ и стилона, а затем обрабатывают различными способами: 1) промывают водой, 2) обрабатывают водн. р-ром NH_4F и промывают водой, 3) обрабатывают 2%-ными водн. р-рами $BaCl_2$ и N_2SO_4 и промывают. Степень матирования при этом получается различная. Волокно остается матированным даже после многократного кипячения в мыльном р-ре. Колебания т-ры исходного р-ра в пределах $\pm 5°$ и времени обработки на $\pm 20\%$ не влияют на степень матовости волокна. Мех. свойства волокна не изменяются. З. Б.

45182. Новое синтетическое волокно Японии — винилон. **Пуч** (Vinylón, la fibra sintética del Japón. Puig Juan B.), Rev. industr. y fabril., 1955, 10, № 104, 252—256 (исп.)

Обзор. Кратко описаны свойства синтетич. волокна из поливинилового спирта винилона, произ-во которого в Японии составило в 1953 г. ~60% от всего кол-ва полученного там синтетич. волокна. Г. К.

45183. Зависимость разрывной прочности химических волокон от расстояния между зажимами. **Зиппель** (Zur Dutung der Abhängigkeit der Reißfestigkeit von Chemiefasern von der Einspannlänge. Sippel A.), Feserforsch. und Textiltechnik, 1953, 4, № 4, 152—154 (нем.)

Исследовано влияние градиента скорости и расстояния между зажимами на величину разрывной прочности волокон. В связи с изменением градиента скорости в процессе определения прочности учитывался начальный градиент скорости в период между 5 и 15 сек. от начала опыта. Обнаружено, что разрывная прочность возрастает с увеличением градиента скорости и с уменьшением расстояния между зажимами, причем влияние последнего не велико. При рассмотрении зависимости разрывной прочности от толщины волокна нужно также учитывать поперечную неоднородность волокна, т. е. наличие центральной и внешней зоны. С. З.

45184. Механические свойства невытянутых волокон амилан. I. Кривая «нагрузка — удлинение» невытянутых волокон в воде. **Исикава** (未延伸アミランの機械的性質. 第1報. 定速度伸長時の擧動. 石川欣造) 纖維學會誌, Сенъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1953, 9, № 12, 613—617 (япон.; рез. англ.)

45185. Ацетилцеллюлоза. **Гриньяр** (L'acétate de cellulose. Grignard R.), Rayonne et fibres synthét, 1954, 10, № 2, 53—56 (франц.)

Изучались диэлектрич. свойства волокон (В) из ацетилцеллюлозы в зависимости от влажности и т-ры, сравнительно с аналогичными свойствами других искусств., синтетич. и натуральных В. Зависимость между сопротивлением и влажностью выражены ур-нием $R \cdot H^n = K$, где R — электрич. сопротивление, выраженное в *ом / см²* для В длиной 1 *см* и массой 1 *г*, H — влажность В в %, n и K — константы, зависящие от природы В. Приведены кривые значения логарифма диэлектрич. постоянной (ДП) в зависимости от влажности. При этом выше всех располагается кривая ацетилцеллюлозного В, затем кривые найлона, шелка, шерсти, джута, вискозного В, льна и хлопка. При относительной влажности 65% повышение т-ры выше 20° приводит к падению величины ДП ацетилцеллюлозы и шелка в 10 раз. У медноаммиачного и вискозного шелка, а также хлопка при нагреве величина ДП падает в меньшей степени. По абс. значению (в интервале от 20 до 70°) ДП ацетатного В далеко оставляет за собою все другие В, в силу чего оно рассматривается как непревзойденный электроизоляционный материал (для телефонных проводов, для обмотки электромоторов). Д. К.

45186. Электрическое сопротивление вискозного шелка при низких температурах. **Кларк, Престон** (Electrical resistance of viscose rayon at low temperatures. Clark J. F., Preston J. M.), Text. Res. J., 1955, 25, № 9, 797—798 (англ.)

Определялось электрич. сопротивление вискозного шелка с влажностью 24,5% и 55,9% в интервале т-р от +20 до —70°. Логарифм уд. сопротивления волокна возрастает почти линейно с уменьшением т-ры. Кривые зависимости уд. сопротивления от т-ры имеют одинаковый характер для волокна с различной влажностью, но с повышением влажности сопротивление волокна понижается. Одинаковый характер кривых показывает, что проводимость не зависит от фазового состояния воды, т. к. при влажности 56% в волокне находится замерзшая вода, которой не имеется в волокне с влажностью 24,5% (проведенные ранее работы показали, что в вискозном волокне вода замерзает лишь при влажности ⩾38%). А. Р.

45187. Реакция между целлюлозой и формальдегидом. Влияние на механические свойства вискозного волокна. **Керхольм** (The reaction between cellulose and formaldehyde. Influence on the mechanical properties of viscose rayon fibers. Kärrholm E. Marianne), Text. Res. J., 1955, 25, № 9, 756—762 (англ.)

Проведено определение модулей изгиба, кручения и растяжения вискозного волокна с различным содержанием связанного CH_2O. Обработка CH_2O снижает удлинение и повышает прочность волокна. Модули растяжения, изгиба и кручения проходят через максимум с увеличением кол-ва CH_2O, причем максимум соответствует ~5% связанного CH_2O (CH_2O, остающийся в целлюлозе после обработки Na_2SO_3). На основе полученных результатов сделано заключение о том, что с увеличением связанного CH_2O до 5% увеличивается число поперечных связей; при более высоком содержании CH_2O увеличивается длина поперечных связей. А. Р.

45188. Разрушение изделий из вискозного волокна под действием света. **Клейнерт, Мёсмер** (Beitrag zur Frage der Lichtschädigung von Viskosetextilien. Kleinert Theodor N., Mößmer Viktor), Textil-Rundschau, 1955, 10, № 7, 353—359 (нем.)

Определены падение разрывной прочности и разрывного удлинения и снижение степени полимеризации целлюлозы вискозного волокна, подвергавшегося действию солнечного света или УФ-лучей. Одновременно исследовалось поведение хлопчатобумажных нитей. Матированные волокна разрушаются сильной. Де-

струкции происходит более интенсивно, чем вискозного волокна. С уменьшением элементарного титра волокна действие света усиливается: для вискозного волокна с элементарным титром 1,5 *денье* падение прочности достигает 37,4%, тогда как для того же волокна с элементарным титром 4,5 *денье* падение прочности составляет только 14,1%. Присутствие S в волокне не влияет на падение прочности, а при более высоком содержании S (более 0,09%) наблюдается даже защитное действие ее на волокно. Следы к-т и окислителей, а также наличие окисленных групп в целлюлозе также усиливают деструктирующее действие света. В присутствии TiO_2 S в волокне легко окисляется до H_2SO_4, которая сильно разрушает вискозное волокно. Разрушение волокна под действием света усиливается также в присутствии следов Cu и Cr, а также в присутствии небольших кол-в моющих средств перекисного типа. А. П.

45189. Определение тонины и поверхности волокон по измерению воздухопроницаемости. Мейер (Feinheits- und Oberflächenmessungen an textilen Fasern mit der Luftdurchlässigkeitsmethode. Meyer Siegfried), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, 6, № 3, 129—137 (нем.; рез., русс., англ.)

Обычные методы определения номера одиночных волокон весьма трудоемки и неточны из-за сильных колебаний в толщине отдельных волокон. Предлагается метод и прибор для определения номера волокон по воздухопроницаемости. С помощью дифференциального манометра измеряется перепад давления при пропускании сжатого воздуха или при отсосе воздуха под вакуумом через исследуемые волокна. Уд. поверхность данного волокна (O) может быть определена по перепаду давления Δ_p из соотношения $O=\sqrt{T/484/(\Delta_p+15)^2+0,2}$. Номер волокна T определяется аналогично по ур-нию, выведенному для данного прибора: $\Delta_p=\sqrt{22}/\sqrt{T/O^2-0,2}-15$. Для сечений волокна различной формы выведены поправочные коэфф. O = 1,00 для круглого сечения, O = 1,05 для круглоэллиптич. сечения, O = 1,77 для ленточного сечения. Для различных волокон было получено: поверхность волокна O в $м^3/г$ равна для хлопка — 0,58, для штапельного волокна хлопкового типа — 0,28, для штапельного волокна шерстяного типа — 0,18, для перлона хлопкового типа — 0,29, для мериносовой шерсти — 0,16. Приведены данные, характеризующие точность нового метода определения номера. А. П.

45190. Метод определения повреждения полиамидных волокон кислотами. Шарф (Der Nachweis von säuregeschädigten Polyamidfasern mit Hilfe einer Anfärbemethode. Scharf Rolf), Textil-und Faserstofftechnik, 1955, 5, № 10, 573—574 (нем.)

Под действием минер. и органич. к-т, определенных конц-ий, полиамидные волокна изменяются и после обработки окрашиваются кислотными красителями значительно глубже. Степень полимеризации полимера, определенная вискозиметрич. методом, после такой обработки не изменяется. Для выявления повреждений волокна при кислотной обработке предлагается испытуемое полиамидное волокно освободить от замасливателей промывкой или экстрагированием спирто-бензольной смесью. Если волокно окрашено, краситель должен быть удален. Затем воздушно-сухое волокно замачивается в горячей воде и подвергается крашению в течение 15 мин. при 60° смесью 1% Чикаго-Синего 6В и 9% Чикаго-Желтого 3 G, при модуле ванны 1 : 40. После крашения проба тщательно промывается теплой водой и сушится при $\leqslant 60°$. Места, разрушенные к-той, сорбируют синий краситель, тогда как исходное волокно окрашивается в чисто желтый цвет. По интенсивности зеленого или синего оттенка судят о степени разрушения волокна к-той. При повышении конц-ии H_2SO_4, применяемой для обработки, $> 26\%$, появляется зеленый оттенок на полиамидном волокне. Степень полимеризации волокна при этом не изменяется; прочность на разрыв начинает уменьшаться, а разрывное удлинение — возрастать. Такое же изменение окраски и физ.-мех. свойств наблюдается при обработке полиамидного волокна 12% HCl. Испытание проводилось с шелком перлон. Изменение окраски объясняется «блокированием» концевых групп более крупными молекулами синего красителя и вытеснением желтого красителя синим. А. П.

45191. Способ определения ацетатного волокна в смеси с хлопком. Ди-Стефано, Мунтони (Dosaggio del rayon all'acetato di cellulosa nei tessuti misti con cotone. Di Stefano F., Muntoni F.), Rend. Inst. super. sanitá, 1954, 17, № 1,55—58 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Ацетатное волокно полностью растворяется в смеси CH_3COOH и HNO_3 при нагревании. Хлопковое волокно при этом не растворяется. Содержание ацетатного волокна определяется по разности весов. С. Б.

45192 П. Способ и аппарат для непрерывной полимеризации лактамов. Людевиг, Венгер (Verfahren und Vorrichtung zur kontinuerlichen Polymerisation von Lactamen. Ludewig Hermann, Wenger Friedrich) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 4740, 22.11.54

Патентуется способ и аппарат для непрерывной (при нормальном давлении) полимеризации лактамов (с числом членов в кольце > 6, в частности, лактамов ε-аминокапроновой, 7-аминоэнантовой и 9-аминопеларгоновой к-ты) с добавкой аминокарбоновых к-т и (или) солей диаминов и дикарбоновых к-т, образующих линейные полиамиды, и для одновременной непрерывной переработки расплавленного полимера в волокно, нити, щетину, пленку и шприцованные изделия. Аппарат представляет вертикальную трубку, в которой снизу вверх расплавленная смесь исходных в-в при помощи насоса непрерывно подается из плавильного котла, снабженного обогревательной рубашкой, мешалкой и загрузочным штуцером. Аппарат снабжен обогревательной рубашкой и шнекоподобным приспособлением внутри аппарата. Медленно и непрерывно поднимаясь вверх по трубе (продолжительность хождения массы 10—60 мин.), плав постепенно полимеризуется, вязкость его возрастает, причем образующиеся в процессе полимеризации пузырьки водяного пара и летучие продукты, поднимаясь вверх вместе с реакционной массой, способствуют хорошему перемешиванию последней и лучшему использованию воды, являющейся активатором этого процесса. Это обстоятельство и составляет преимущество этого аппарата перед горизонтальными аппаратами или аппаратами с движением лактама сверху вниз. Из трубы полиамид поступает в приемник, также снабженный обогревательной рубашкой, смотровым стеклом и штуцером для удаления паров воды и летучих продуктов, а в нижней части — выпускной трубой, из которой с помощью насоса расплавленный полиамид подается к фильере. Пример: 95,4 ч. ε-капролактама и 4,6 ч. гексаметилендиаминадипата после расплавления в котле подают насосом в нагретую до 250—260° трубу, где немедленно происходит отщепление от соли диамина воды, ускоряющей полимеризацию лактама. Плав проходит через находящуюся под обыкновенным давлением трубу в течение не более 30 мин., достигая величины относительной вязкости 1,6 (в 1%-ной, по объему, H_2SO_4), и поступает в нагретый до 280° приемник, откуда спустя 20—30 мин. одним или несколькими насосами подается на формование волокон или щетины. Вязкость массы в конце процесса 800—1000 *пуаз* и значение относительной вязкости р-ра 2,2. Я. Г.

45193 П. Непрерывный процесс поликонденсации и формования изделий из образующегося полимера. Магат, Строн (Formation of films and filament directly from polymer intermediates. Magat Eugene Edward, Strachan Donald Rittler) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2708617, 17.05.55

Патентуется процесс непрерывной поликонденсации и формования волокна и пленки. Образование полимера осуществляется при взаимодействии р-ров исходных мономеров, способных быстро вступать в р-цию поликонденсации. Р-рители мономеров не должны растворять образующийся полимер, который выпадает в виде волокна или пленки. Приводится принципиальная схема аппарата для осуществления процесса. Ю. В.

45194 П. Способ получения искусственных волокон и других изделий из растворов органических волокнообразующих веществ в водорастворимых органических растворителях. Лизеберг, Шнейдер (Werfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden aus Lösungen von organischen, fadenbildenden Stoffen in wasserlöslichen, organischen Lösungsmitteln. Lieseberg Friedrich, Schneider Wilhelm) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 903261, 4.02.54 [Textil-Praxis, 1954, 9, № 673 (нем.)]

Патентуется способ получения нитей, волокон, щетины и волоса путем формования в воду или водн. р-ры. В осадительную ванну или в ванну, в которой производится вытяжка волокна, или одновременно в обе ванны добавляют в-ва, снижающие поверхностное натяжение р-ра. С. З.

45195 П. Способ и устройство для формования и вытягивания моноволокна из линейных полимеров. Домен (Verfahren und Vorrichtung zum Verstrecken und Verfformen von Monofilen aus linearen Superpolymeren. Domin Bernhard). Пат. ГДР 4148, 12.02.54.

При обычном вытягивании моноволокна из линейных полимеров имеется возможность получения волокна с неравномерным диаметром, что исключает возможность применения такого волокна для различных целей. Предложенный в данном патенте способ устраняет этот недостаток. Моноволокно перед окончательным вытягиванием подвергается вытягиванию в присутствии в-в, вызывающих набухание при 80—90°. В качестве таких в-в применяются многоатомные спирты и вода. Для формования моноволокна применяются фильеры с раздвижными частями, которые определяют форму получаемого моноволокна. Г. С.

45196 П. Получение прядильного раствора из полиакрилонитрила и его сополимеров. Пирот (Verfahren zur Herstellung von Spinnlösungen aus Polyacrylsäurenitril bzw. seinen Mischpolymerisaten. Pirot Ernst) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 926567, 21.04.55

Прядильный р-р получается растворением полиакрилонитрила или его сополимеров в смеси диметилформамида и 5—10% диэфира с ф-лой $(CH_3)—(CH_2)_n—CO—O—R—O—CO—(CH_2)_n—CH_3$, где R есть $—CH_2—$ или $—CH(CH_3)—$; $n = 0—2$. Так,, напр. 22 *г* полиакрилонитрила со степенью полимеризации 87, растворяется в 78 *г* смеси р-рителей, состоящей из 85% диметилформамида и 15% метиленгликольдиацетата. Растворение происходит при нагревании. Р-р отличается высокой прядомостью и может быть спряден в нить со скоростью 300—350 *м/мин*. Получаемая нить имеет разрывную прочность 42 ркт. А. П.

45197 П. Прядильный раствор из полимера или сополимера акрилонитрила. Цунода и др. (Spinning solution for acrylonitrile polymer or copolymer. Tsunoda Yoshio, et al) [Asahi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 764, 16.02.54[Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14232 (англ.)]

Смесь из 15 ч. полиакрилонитрила, 100 ч $OHCH_2CN$ и 1 ч. винной к-ты нагревают 2 часа при 100°. Р-р прядется в коагуляционную ванну из глицерина при 110°, затем волокно вытягивается в 12 раз в той же ванне при 140°. Получается белое волокно с прочностью 2,7 *г/денье*. С. Ш.

45198 П. Формование полиакрилонитрилового волокна (Polyacrylonitrile threads) [Courtaulds Ltd]. Австрал. пат. 161975, 31.03.55

Метод формования волокна из полиакрилонитрила, растворенного в смеси водн. р-ра одной или нескольких солей (роданиды щел. и щел.-зем. металлов, аммония и гуанидина, LiBr, LiJ, NaJ, $ZnCl_2$) и разбавителя, смешивающегося с водой. Конц-ия соли в растворяющей смеси должна быть $\geqslant 35$ вес. %. В качестве прядильной ванны применяется водн. р-р этой же соли и разбавителя, взятых примерно в таком же соотношении, как и в растворяющей смеси. Конц-ия солей и разбавителя в прядильной ванне не должна достигать конц-ии, при которой нарушается нормальный процесс прядения. Прядильная ванна, обогащенная более чем 10 об. % растворяющей смеси, используется для растворения полиакрилонитрила. Ю. В.

45199 П. Получение вискозы (Procédé pour la préparation de la viscose.) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Франц. пат. 1078846, 23.11.54 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 54, 139 (франц.)]

Для получения равномерной вискозы, не содержащей гелеобразных частиц, сначала ксантогенат частично растворяют в аппаратах для растворения и затем перекачивают через ряд последовательно поставленных баков и фильтров, которые должны быть заполнены целиком без воздушных пустот. Вискоза должна быть непрерывно в движении и интенсивно перемешиваться, последовательно проходя через аппараты для подогрева и охлаждения с целью регулирования зрелости вискозы, поступающей на прядение. А. П.

45200 П. Повышение сцепления вискозного шелка с каучуком (Perfectionnements à la liaison du caoutchouc sur les fils de rayonne de viscose) [Courtaulds Ltd] Франц. пат. 1078405, 18.11.54 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 54, 140 (франц.)]

Для улучшения сцепляемости вискозного шелка с каучуком к вискозе перед прядением добавляется щел. р-р продукта частичной конденсации резорцина с CH_2O (в соотношениях 1 : 1,3 — 1 : 3,5). Соотношение резорцина к NaOH в этом р-ре должно равняться 1 : 1,5 до 1 : 3,5, содержание смолы в р-ре 5—15% и к-во добавляемой смолы в вискозу 0,5—3,0% от веса сухого шелка. Устойчивость щел. р-ров резорцино-формальдегидных смол при 15° достигает 24 час. После прядения и промывки нить прогревают для поликонденсации смолы. А. П.

45201 П. Способ изготовления резиновых изделий с прокладками из искусственного шелка. Иллингуэрт, Мадж (Verfahren zum Herstellen von mit Kunstseideeinlagen versehenen Gegenständen aus Kautschuk. Illingworth James William, Madge Evelin William) [Dunlop Rubber Co.]. Пат. ФРГ 893584, 19.01.53 [Gummi und Asbest, 1954, 7, № 10, 523 (нем.)]

Способ улучшения связи между нитями из искусств. шелка и каучуком, отличающийся тем, что нити пропитывают термореактивной альдегидной смолой. Напр., перед прядением в вискозу вводят такое кол-во альдегида и фенола (напр., резорцина) или продукта их конденсации, что содержание смолы $\leqslant 5$ вес. % от веса целлюлозы в вискозе. Пример: К 8 вес. ч. 36%-ного формалина прибавляют 4 ч. резорцина, растворенного водн. р-ра NaOH (0,5 ч. NaOH на 75 ч. воды) и смеши-

вают с р-ром ксантогената целлюлозы; кол-во резорцин-формальдегидного р-ра составляет ~1% от содержания целлюлозы в вискозе. Из вискозного р-ра формуют волокно, состоящее из ~500 элементарных волокон 1,1 *денье* при крутке 3,5 витка на 25 *мм*. Затем повышают крутку до ~17 витков на 25 *мм* и 2 такие нити скручивают в кордную нить с круткой в противоположных направлениях 11.5 витка на 25 *мм*. М. Л.

45202 П. Метод и аппаратура для непрерывного производства адсорбирующего материала, содержащего регенерированную целлюлозу (Method and apparatus for continuous production of absorbent material having a basis of regenerated cellulose) [Aktiebalaget Celloplast]. Англ. пат. 707536, 21.04.54 Plastics, 1954, 19, № 204, 245 (англ.)]

Искусственный прочный материал в форме листов получается из хорошо перемешанной смеси, содержащей вискозу, мелко кристаллич., растворимую в воде, соль и рыхлые штапельные волокна (в качестве упрочняющего материала). Эта смесь непрерывно поступает на движущуюся ленту, где подвергается механич. обработке, затем пропускается через коагуляционную ванну. Полученное полотно высушивается. Л. М.

45203 П. Непрерывная отделка вискозного шелка (Method for the treatment of thread) [Courtaulds, Ltd]. Англ. пат. 716582, 6.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i646 (англ.)]

Вискозная нить проходит непрерывно в виде спиралей по роликам, подвергаясь действию конденсирующегося пара. Смесь пара с конденсатом промывает нить. Эта обработка нити может быть осуществлена перед, во время или после кисловки, десульфурации, отбелки или других отделочных операций и ускоряет процесс отделки в целом, упрощая оборудование. А. П.

45204 П. Непрерывный способ получения отбеленного волокна или других изделий из вискозы. Гивенс, Роз (Verfahren zur Herstellung von kontinuierlich gebleichtenäkunstlichen Fäden oder Bändern aus Viskose. Givens John Harrison, Rose Leslie). Пат. ГДР 3994, 31.03.54

Непрерывный способ получения отбеленных вискозных волокон и других изделий состоит в обработке волокон слабощел. (благодаря присутствию $NaHCO_3$) р-ром NaClO после процесса формования и вытяжки волокон без кисловки, промывки и удаления Cl_2 с последующей сушкой волокон перед промывкой. Избыточное кол-во NaClO разлагается при нагревании во время кратковременной сушки. Так, напр., вискоза (8% целлюлозы и 6,5% NaOH) со зрелостью 5,5 по NaCl попадает через фильеру в коагуляционную ванну, содержащую 10% H_2SO_4, 17% Na_2SO_4 и 1% $ZnSO_4$ при 50°, путь нити в ванне 20 *см*, при этом получают волокно 60 *денье* из 16 элементарных волоконец. Волокно по выходе из ванны вытягивается на вальцах. Затем проходит ряд вальцов, расположенных в виде ступеней. На первом волокно обрабатывают 1%-ным р-ром H_2SO_4 при 85°, на втором происходит отбелка. Р-р содержит 0,02% $NaHCO_3$ и NaClO (10 ч. активного Cl на 1000000 ч. р-ра). Т-ра р-ра 25°. Затем волокно попадает на вальцы, нагреваемые паром до 110°, и затем на колпачковую крутильную машину. Вышеописанный процесс был повторен еще четыре раза, причем во втором случае на 1 000 000 ч. жидкости приходилось 25 ч. активного Cl, в третьем 50 ч. и в четвертом 100 ч. активного Cl. В пятом случае р-р не содержал NaClO. Прочность и удлинение волокон в сухом и мокром состоянии практически не зависят от конц-ии NaClO в р-ре. Белое волокно получают при содержании 25 ч. активного Cl на 1000000 ч. жидкости. Аналогичные результаты получены для волокна 200 *денье*. Повышение конц-ии активного хлора до 350 ч. на 1 000000 ч. жидкости не снижает качества волокна. С. З.

45205 П. Синтетические волокна из поливинилового спирта. Танабе (Polyvinyl alcohol-type synthetic fibers. Tanabe Kenichi) [Kurashiki Rayon Co.]. Япон. пат. 1767, 5.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 2, 1340 (англ.)]

Волокна из поливинилового спирта, спряденные обычным способом, вытягиваются на 120% в течение 5 мин. в среде воздуха, нагретого до 225°. Затем они погружаются на 50 мин. при 60° в ванну, содержащую в (%) H_2SO_4—17, Na_2SO_4—10, HCOOH — 5 и HCHO—5. В этих условиях реагирует с CH_2O 39% OH-групп и без HCOOH 35%. Обработка волокон 2%-ным коричневым лаком М в течение 1 часа при 60° придает волокну такой же интенсивно коричневый цвет, как вискозному штапельному волокну. К. Ш.

45206 П. Способ обработки волокон из поливинилового спирта. Мак-Клеллан, Стивенсон (Process of treating polyvinyl alcohol fibres. McClellan William R., Stevenson Halsey B.) [E. I. qu Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 502317, 11.05.54

Способ увеличения устойчивости волокон из поливинилового спирта к воде состоит в том, что ориентированные волокна нагревают в условиях релаксации при 180—225°, до тех пор, пока усадка волокна достигнет 8—60% от первоначальной длины. При последующей обработке волокна в инертной водно-спиртовой среде, содержащей ⩾5% воды, оно набухает до насыщения, сохраняя достигнутую усадку; затем волокно переводят в нерастворимое состояние, пропитывая р-ром альдегида, напр. CH_2O, при т-ре 0°—150° (напр., 55—150°) в присутствии кислого катализатора, при этом сохраняется фиксированная длина волокна. О. С.

45207 П. Способ и аппаратура для двухступенчатой вытяжки синтетических волокон. Хьюм (Method and apparatus for the two stage drav of synthetic funicular structures. Hume Harold F.)[E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 502323, 11.05.54

Приведена и описана схема приспособления для двухступенчатого вытягивания нитей и подобных изделий из синтетич. волокнообразующих материалов в горячем состоянии. Нить проходит под растягивающим натяжением через неподвижный горячий пруток, размягчаясь вследствие нагрева, благодаря чему происходит основное вытягивание. Непосредственно после выхода с прутка нить движется под растягивающим натяжением по неподвижной нагретой поверхности, где процесс вытягивания заканчивается. А. Р.

45208 П. Отделка химических волокон (Procédé d'anoblissement de mélanges de fibres d'acétate de cellulose et de fibres à base de cellulose native ou régénérée) [Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1083236, 6.01.55 [Teintex, 1955, 20, № 7, 587 (франц.)]

Для обработки гидратцеллюлозных, полиамидных, ацетатных, полиуретановых и других хим. волокон аминопластами без последующего изменения окраски изделий их обрабатывают в-вами, способными при конденсации образовать аминопласты. Катализатором являются нитраты, к которым во избежание последующего выделения окислов N добавляется один или несколько аминов или аминонитрилов, содержащих ароматич., алифатич., цикло-алифатич. радикалы. Такими добавками являются, напр. диметил-β-аминопропионитрил, бутиламин, ди- или триэтаноламины, циклогексилуретан и др. А. П.

45209 П. Способ получения азотсодержащих волокон или пленок из производных целлюлозы. Шлак (Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Fäden oder

Filme aus Cellulosederivaten. Schlack Paul). Пат. ГДР 2181, 17.04.54

Предложен способ получения азотсодержащих волокон и пленок из производных целлюлозы, в частности ацетатов целлюлозы, заключающийся в добавлении высокомолекулярных растворимых искусств. полимеров, которые содержат реакционноспособные группы: галоид, окси- и сульфогруппы, после формования из этих смесей полученные изделия обрабатывают аминирующими реагентами. Указанная обработка повышает сродство волокон или пленок к различным группам красителей. Для аминирования применяются следующие в-ва: NH_3, метиламин, диметиламин, циклогексиламин, пиперидин, этилендиамин, тетраметилэтилендиамин, пиперазин, этиленимин и другие реагенты. Пример: ацетатный шелк, состоящий из 90 ч. ацетилцеллюлозы с 54,2% связанной CH_3COOH и 10 ч. тозилцеллюлозы, содержащей 2 тозиловые группы в элементарном звене, нагревают 16 час. при 80° с двойным кол-вом пиридина. Вместо пиридина можно применять триметиламин, этиленимин и другие реагенты. Аминированный шелк интенсивно окрашивается кислотными красителями, как напр. ализаринцианин зеленый 5 G, кислый антраценовый красный 5 BL, кислый антраценовый коричневый RE в последнем случае с последующим хромированием. Г. С.

45210 П. Способ придания водоотталкивающих свойств натуральным или искусственным волокнам (Verfahren, um natürlichen oder künstlichen Fäden und Fasern bzw. Garnen und Geweben einen wasserabstro Benden Charakter zu verleihen) [Badische Anilin-& Soda Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 916764, 16.08.54 [Textil-Praxis, 1955, 10, № 1, 107 (нем.)]

Для того, чтобы придать водоотталкивающие свойства, которые не исчезали бы при механич. нагрузках (стирках и валянии), материал обрабатывают р-ром гидрофобного соединения, имеющего следующую ф-лу $OH-CH_2-NH-CO-R_4$ (I) или R_1 (A) $N(R_2)R_3-CH_2-NH-CO-R_1$ (II) или R_1 (A) $N(R_2)(R_3)-CH_2-O-R_4$ (III), совместно с соединением с ф-лой IV или V R_1 (A) $N(R_2)(R_3)-CH_2-O-R_5-O-CH_2(R_3)(R_2)N(A)R_1$ (IV) R_1 (A) $N(R_2)(R_3)-CH_2-HN-CO-R_5-CO-NH-CH_2(R_3)(R_2)N(A)R_1$ (V) или соответствующими несимметричными в-вами, в составе которых с одной стороны от R_5 находится соединение II, а с другой — соединение III. $N \cdot R_1 \cdot R_2 \cdot R_3$ — пиридин или другой третичный амин, R_5 — углеводородный радикал и A — одновалентный кислотный ион. Затем удаляют избыточный р-р, сушат и нагревают при 80—150°. П. Ч.

45211 П. Пленки, покрытые воском (Wax-coated filmes) [British cellophane Ltd]. Австрал. пат. 152128, 16.07.53

Патентуется процесс обработки воском пленок из гигроскопичных неволокнистых органич. материалов путем нанесения жидкой водн. суспензии воска на сухую пленку и последующей сушки этого слоя. При этом частицы воска изменяют электроотрицательный заряд пленки, проявляющийся при погружении ее в воду, на противоположный. К. Б.

45212 П. Состав для очистки и регенерации полиамидных волокон. Жейе (Composition pour le nettoyage et la régénération des fils de superpolyamide. Jayer H. P.). Франц. пат. 1062949, 28.04.54 [Teintex, 1955, 20, № 1, 49 (франц.)]

Патентуется способ придания блеска полиамидным волокнам, потускневшим от употребления. По этому способу отжимают волокна, пропитанные студенистой массой, полученной из смеси сульфонатов (преимущественно алкоиларилсульфонаты) и смол, растворимых в воде (преимущественно аминопластов или фенопластов), промывают и сушат. Д. К.

45213 П. Способ переработки отходов, получаемых при производстве волокон, нитей из синтетических линейных высокополимеров, как полиамидов и т. п. Шмаудер, Хейльман (Verfahren zur Aufbereitung von Abfällen aus der Fabrikation von künstlichen Fäden, Fasern u. dgl. aus synthetischen linearen Hochpolymeren, wie Polyamiden u. dgl. Schmauder Karl, Heilmann Ernst). Пат. ГДР 8648, 22.11.54

Патентуется способ переработки отходов синтетич. волокон, в частности отходов полиамидных волокон, заключающийся в том, что отходы волокна обрабатывают дубильными в-вами при нагревании, после чего волокна промывают и высушивают. Для повышения сцепляемости, к дубильным в-вам добавляют H_2SO_4 и после фильтрации материал обрабатывают р-ром $BaCl_2$. Пример: отходы полиамидных волокон разрезают ножами на кусочки в 60 *мм* и затем пропускают через волчок. Распутанный материал снова разрезают на куски. Для получения камвольной пряжи выбирают кусочки размером 50×50, для аппаратного прядения—30 × 30. Приготовленный материал обрабатывается в ванне, содержащей на 1 *кг* волокна—1 *кг* 20%-ного р-ра дубильных в-в. Если для спец. целей нужно волокно с повышенной сцепляемостью или матированным, то к ванне добавляется 0,5 *г/л* H_2SO_4. После тщательного отжима и фильтрации материал обрабатывают в ванне, содержащей 10 *г/л* $BaCl_2$ при 40—50°, затем промывают и высушивают. После высушивания целесообразно подвергнуть материал трепанию на волчках. Получаемое волокно имеет хорошую извитость, устойчивость формы и без труда перерабатывается. Г. С.

45214 П. Швейные нитки и способ их изготовления. Гантер (Sewing thread and method for producing same. Guenther Harry W.) [Coats and Clark Inc.]. Пат. США 2698817, 4.01.55

Швейные нитки из полиакрилнитрила рекомендуется пропитывать алкилсиликонами, в которых алкильная группа содержит 1—7 атомов С. Пропитанные таким способом нитки имеют более высокую т-ру плавления, более устойчивы к обрыву (по сравнению с необработанными нитками того же состава и той же толщины) при работе на высоких скоростях швейной машины большой мощности С. Ш.

См. также: 42419, 42769, 42773, 42774, 42862, 43372, 43373, 43388, 43389, 43407, 43416, 43418, 43434, 43435, 43443, 43634, 44054—44056, 44060, 44157, 44438, 44533, 44585, 44801, 44926, 44955, 44965, 44979, 45004

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

45215. Химическое исследование плодов трех южноафриканских видов *Ximenia*. Масла из семян. Лигтхелм, Хорн, Шварц, Хольдт (A chemical study of the fruits of three south african *Ximenia* species, with special reference to the kernell oils. Ligthelm S. P., Horn D. H. S., Schwartz H. M., Holdt M. M. von), J. Sci. Food and Agric., 1954, 5, № 6, 281 — 288 (англ.)

Род *Ximenia* принадлежит к семейству *Olacaceae*. Наиболее распространенная *X. americana*, произрастающая в тропич. областях Америки, Африки и Азии дает отличный лесоматериал. Мякость плодов употребляется для приготовления джема и желе, а косточки ценятся вследствие высокого содержания масла. Плоды содержат пульпы 81%, скорлупы 4%, ядра 15%. Кислотность фруктового сока 8,6% в пересчете на лимонную к-ту. Ядро содержит 64—65% масла, 18—20% бел-

ка и 4% клетчатки. Из масел трех южно-африканских разновидностей, близких по составу, выделены: олеиновая (32,5—40,5%), ксимениновая (22—24,3%), тетракозеновая (3,0—7,0%), гексакозеновая (3,5—8,7%), октакозеновая (4,7—12,2%) и триаконтеновая (3,0—7,0%) к-ты. Содержание последних четырех в сумме составляют в масле из *X. americana* разновидности *microphylla* 30,9%, из *X. caffra* разновидности *natalensis* 22%. Тетракозеновая и октакозеновая к-ты ранее не были найдены в масле семян. В масле *X. caffra* найдено небольшое кол-во оксиоктадекановой кислоты. Г. Н.

45216. Получение растительных жиров и масел. Части II, III. Францке (Die Gewinnung von Pflanzenfetten und — ölen. II, III. Franzke C l.) Dtsch. Milch-Fett-Fleisch-Fisch Z., 1953, 5, № 9 241; № 10, 266—267 (нем.)

Часть II. Экстракционный способ произ-ва растительного масла. Подготовка семян. Экстрагирование масла на периодич. и непрерывнодействующих установках.

Часть III. Процессы экстракционного способа получения масла. Регенерация р-рителя. Обработка шрота. Другие способы получения растительного масла (способ Скипина). Очистка и рафинирование. Фильтрация. Нейтр-ция. Отбелка. Дезодорация. Часть I см. РЖХим, 1955, 33394. П. Д.

45217. О составе масла семенных оболочек подсолнечных семян. Павлов Г. М., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 11, 17—22

Масло, экстрагированное серным эфиром из семенных оболочек подсолнечных семян (выход 12,87% на абс. сухое в-во), — жидкое, желто-зеленоватого цвета (n_D^{20} 1,4780, n_D^{40} 1,4708, кислотное число 64,42, число омыления 184,33, иодное число (Гюбль) (ИЧ) 108,72) со значительным кол-вом белого осадка. В масле найдено: неомыляемых в-в 3,05%, жидких нерастворимых в воде жирных к-т 88,11% и летучих растворимых в воде жирных к-т 2,01%. Т-ра плавления неомыляемых 78°, ИЧ 64,79. Их главной составной частью являются высокомолекулярные спирты; стерины и углеводороды содержатся в малых кол-вах. Не растворимые в воде жирные к-ты содержат 5,38% оксикислот — вязкое в-во темнокоричневого цвета (ИЧ 58,3), 10,04% насыщ. и 84,58% ненасыщ. жирных к-т. Растворимые в воде летучие жирные к-ты имеют средний мол. в. 77,46—82,34. Г. Ф.

45218. Определение жира в соевых, подсолнечных и льняных семенах и жмыхах с применением различных растворителей. Ржехин В. П., Погонкина Н. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1954, № 15, 73—94

При определении масличности семян и жмыхов при помощи серного эфира получаются результаты на 0,19—0,86% больше, чем при применении в качестве р-рителя петр. эфира, что объясняется более высоким содержанием в вытяжках, полученных посредством серного эфира свободных жирных к-т и оксикислот, глицеридов, содержащих оксикислоты, и отчасти фосфатидов и неомыляемых в-в. При повторной экстракции шротов, семян и жмыхов после их дополнительного измельчения с песком извлекаются растворимые в эфире в-ва в кол-ве 0,16—0,30 % к весу объекта, причем содержание глицеридов в этих дополнительно извлекаемых экстрактивных в-вах достигает 75,0%. Наиболее удовлетворительные результаты при определении масличности льняных, подсолнечных и соевых семян и жмыхов (для расчета выходов маслопродукции и составления масличного баланса) получаются при применении серного эфира в качестве р-рителя. Г. Ф.

45219. Денатурация белков при переработке подсолнечных семян по схеме форчан — форпресс. Крутченский Г. В., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 6, 13—16

Для определения денатурации белковых в-в при переработке подсолнечных семян по схеме форчан — форпресс отбирались пробы мятки при ее поступлении в форчанный агрегат, мезги на выходе из форчана, материала, поступающего в пресс, а также пробы жмыха (при 7 и 9 об/мин шнекового вала). В пробах определялись влажность, т-ра, содержание сырого жира и глобулинов. Последнее пересчитывалось на сухое, обезжиренное и обезлуженное в-во и вычислялась относительная степень денатурации (СД) глобулинов в % к их исходному содержанию. СД в форчанах в зависимости от длительности пропарки колебалась от 15,94 до 42,59% (средняя 26,35%). Общая СД в подготовительном чане и форчане, в спутниках и в чанах жаровни колебалась от 55,69 до 95,56% (средняя 78,17%). В процессе собственно прессования СД повышается с уменьшением числа оборотов шнекового вала: при 7 об/мин СД колебалась от 11,07 до 26,59% (средняя 18,62%), а при 9 об/мин. от 2,01 до 14,96% (средняя 6,27%). При этом СД тем выше, чем больше содержание нативного белка в мезге, поступающей на прессование. При переработке подсолнечных семян на шнековых и гидравлич. прессах по разным схемам СД наименьшая при прессовании форчанной мезги на форпрессах при 9 об/мин шнекового вала. Г. Ф.

45220. Неомыляемые вещества пальмового масла. Аргу (L'insaponifiable de l'huile de palme. Argoud Simone, M-lle), Oléagineux, 1954, 9, № 11, 789—795 (франц.)

Изучен состав неомыляемых в-в масла, экстрагированного из волокнистого остатка пальмового жмыха после удаления ядерной части последнего. Волокнистый остаток состоит главным образом из целлюлозы, лигнина, пентозанов; средняя его масличность 11%. Масло этого остатка (МВ) легко экстрагируется бензином, спиртом, трихлорэтиленом, дихлорэтаном. Содержание неомыляемых в МВ значительно выше, чем в прессовом пальмовом масле (МП): в двух исследованных образцах неомыляемые МВ составили 2,38% и 3,50% против 0,45% и 0,50%, соответственно, в МП. 16—17% неомыляемых МВ составляют стерины (преимущественно ситостерин и небольшое кол-во эргостерина), 13—18% — каротиноиды. Содержание последних в исследованных 5 различных образцах колебалось (в % на абс. сухое масло): от 0,31 до 0,56 в МВ и от 0,057 до 0,134 соответственно в МП. Изучение спектров поглощения МВ и МП показало, что для МП имеется максимум поглощения при 457—458 $m\mu$ (хлф), что соответствует присутствию смеси α- и β-каротина. Для МВ имеется еще один максимум при 479 $m\mu$ (хлф), что указывает на присутствие пигментов типа γ-каротина (ликопина). При анализе МВ, богатого ликопином, обнаружено наличие 4 соединений — фитена, фитофлуена, ξ-каротина и тетрагидроликопина (в МП обнаружены лишь первые два из них), которые не имеют активности витамина А и считаются промежуточными продуктами образования ликопина. Г. Ф.

45221. Об улучшении электрооборудования шнекпресса МП-21. Карпов В. Н., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 6, 30—31

Отмечены недостатки существующего электрооборудования у приводов жаровни и вертикального шнекпресса МП-21, выявленные в процессе эксплуатации этих прессов на Кировабадском масложиркомбинате, и предложены мероприятия для их устранения при выпуске новых машин. Г. Ф.

45222. Об экстракции масличных семян алифатическими фторхлоруглеводородами. I. Экстракция соевых и хлопковых семян 1,2,2-трифтортрихлорэтаном. Кауфман, Орде (Über die Extraktion von Ölsaa-

ten mit aliphatischen Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen. I: Die Extraktion von Soja-und Baumwollsaat mit 1,2,2-Trifluor-trichlor-äthan. Kaufmann H. P., Orde H. O. vom), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 6, 399—401 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Свойства 1,2,2-трифтортрихлорэтана (I) — т. кип. 47,6°, небольшая склонность к гидролизу при хорошей термич. стойкости, небольшая токсичность, невоспламеняемость и индиферентное отношение к металлич. аппаратуре — побудили изучить эффект экстракции соевых и хлопковых семян этим р-рителем. 66 *г* измельченных семян помещались в патрон и экстрагировались в аппарате Сокслета 300 *мл* I при 40—46°. Отгонка р-рителя производилась в атмосфере CO_2 при применении двойных интенсивно охлаждаемых холодильников. Результаты: выход масла в 17%, получаемый при экстракции *н*-гексаном при 60° за 5 час, при экстракции I при 40° достигается за 24 час.; кислотные числа соевого масла меньше, а хлопкового больше при экстракции I, чем *н*-гексаном; ИЧ обоих масел в начале экстракции при применении I на несколько единиц меньше, чем при применении *н*-гексана, но по мере увеличения выхода масла достигают 132,2 (соевое) и 103,3 (хлопковое), коэфф. рефракции соответствуют этим результатам; по отношению к фосфатидам I обладает ярко выраженной селективностью; извлеченное при помощи I масло пахнет приятнее,чем извлеченное *н*-гексаном и эфиром; окраска обоих масел практически не зависит от вида р-рителя; продуктов разложения I при экстракции обнаружено не было. В. Б.

45223. **О возможности образования оксикислот в процессе получения масла.** **Ржехин В. П., Погонкина Н. И.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1954, № 15, 4—11

Изучалась возможность образования оксикислот (ОК) при переработке подсолнечных семян в заводских условиях по схеме форпресс-экспеллер МД. Содержание ОК определялось по методу Фариона. Показано, что в процессе маслодобывания общий прирост ОК по балансу составил 0,16% к весу исходной мятки. Суммарное же кол-во ОК в форпрессовых жмыхах и форпрессовом масле составило 0,19%, т. е. не увеличилось по сравнению с их кол-вом в мезге. В процессе подготовки мезги к окончательному прессованию на экспеллерах также произошло заметное увеличение ОК,но увеличение кол-ва ОК в процессе собственно прессования на форпрессах и экспеллерах не зарегистрировано. Исследование состава паро-газовой фазы во всех чанах жаровен показало, что содержание CO_2 в этой фазе колебалось от 0,2 до 2,9%. Увеличение содержания CO_2 может быть объяснено процессами разложения и взаимодействия в-в, входящих в состав мятки, под действием т-ры, которая колебалась от 92 до 105°. Содержание кислорода в паро-газовой фазе колебалось от 0,60 до 22,8 %, что, повидимому, является источником происходящих в жаровнях окислительных процессов при подготовке мезги к прессованию. Г. Ф.

45224. **Действие тепла и кислорода воздуха на госсипол.** **Ржехин В. П.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1954, № 15, 55—73

Изучено влияние т-ры при нагревании кристаллич. госсипола (I) на воздухе, в атмосфере водяного пара и CO_2, при нагревании I в рафинированном хлопковом масле, а также при его нагревании в хлопковом масле, содержащем фосфатиды (II). Показано, что при нагревании кристаллич. I в атмосфере воздуха уменьшается число нейтр-ции, кол-во альдегидных групп и число кислотных гидроксилов; при этом исчезновение последних в молекуле I идет ступенчато — сначала исчезает один кислотный гидроксил, а затем другой. Окрашивающая способность прогретых на воздухе препаратов и их мол. вес. увеличиваются, появляются новые спектральные полосы в областях 4400, 3500 — 3550, 2650—2660 2350—2400 Å. Изменения функциональных групп в молекуле I начинаются при т-ре $>60°$, но они протекают сравнительно медленно до 115° и быстро нарастают при т-рах $>115°$, при которых происходит также образование новых, более сложных в-в, в частности, продуктов конденсации. При нагревании кристаллич. I в атмосфере водяных паров цвет кристаллов изменяется от лимонно-желтого до желтого, а при нагревании в атмосфере CO_2 — от лимонно-желтого до кирпично-красного. При этом изменения в молекуле I происходят в значительно меньшей степени, нежели при нагревании I в атмосфере воздуха при той же т-ре.Следовательно, кислород воздуха оказывает большое влияние на изменение свойств I. Этим объясняется возможность получения легко рафинируемых масел при так называемом «влажном жарении», т. е. при тепловой обработке увлажненного материала в атмосфере водяного пара. При нагревании модельных образцов рафинированного масла с введенными различными кол-вами I при 125° в течение 2 и 4 час. последовательно исчезают альдегидные группы и снижаются кислотные свойства масляных р-ров I, притом тем больше, чем продолжительнее нагревание и чем выше содержание I в исходных образцах. При нагревании в одинаковых условиях образцов масла, содержащих 2% очищ. II, и образцов масла с таким же кол-вом I, но без II установлено, что в первом случае интенсивность окраски масляных р-ров I в 4—5 раз сильнее,чем во втором. Интенсивная специфич.бурая окраска сырого хлопкового масла может быть приписана продуктам превращения I и его взаимодействия с II. Показано также, что не только т-ра и продолжительность нагревания определяют интенсивность превращений I, но и уд. поверхность масла на границе раздела с воздухом, и эти превращения значительно быстрее протекают в масле, находящемся в виде тонких пленок на поверхности мезги в процессе жарения в присутствии воздуха. Г. Ф.

45225. **Применение центрифуги для обезжиривания высокомасличных отходов.** **Ельченко С. И.**, Маслоб. -жир. пром-сть, 1955, № 6, 26

Обычный способ переработки высокомасличной осыпи из-под шнекпрессов, фильтрпрессного осадка и фузы из отстойных баков и маслохранилищ путем смешения их со свежим материалом, поступающим на шнековый пресс, приводит к повышению масличности жмыха и снижению производительности пресса. Рекомендуется испытанный в заводских условиях способ обезжиривания указанных отходов на центрифуге при следующих режимах: 1) фильтрпрессный осадок до центрифугирования смешивается со шнековой осыпью (2 : 1) и горячим маслом из-под пресса, 2) одна осыпь обезжиривается на центрифуге в смеси только с горячим маслом (4 : 1), 3) баковый отстой смешивается с осыпью (1 : 1) и центрифугируется без предварительного добавления масла. Фильтрпрессные салфетки (10 шт.) центрифугируются после залива их горячим маслом (40 *кг*). Экономия, получаемая при этом способе, обеспечивает быструю окупаемость затрат на установку центрифуги. Г. Ф.

45226. **Активация отбельных земель (для производства растительных масел).** **Артамонов П. А., Непомнящая Э. И., Стерлин Б. Я.**, Тр. Всес. н-и. ин-та жиров, 1954, № 15, 113—128

В лабор. и заводских условиях разработан и проверен технологич. режим сернокислотной активации отбельных земель (гумбрин, аскана, нальчикины, кил). Установлено, что наиболее эффективным является применение 10%-ной серной к-ты при обработке в течение 5 час. Отработанный р-р к-ты может быть многократно

использован. Отделение кислого р-ра путем отстаивания суспензии облегчается разбавлением последней до подачи ее на фильтр холодной водой в объеме, равном объему исходного р-ра. В лабор. опытах кислотная активация позволила повысить фактор отбеливания (ФО): у асканы с 1,3 до 4,3, у гумбрина с 1,4 до 3,6, у кила с 1,1 до 3,6, у нальчикинов с 1,8 до 2,8. Метод активации освоен на установке производительностью 1 *т/час* со следующим режимом: перемешивание сухой размолотой отбельной земли (гумбрин) → ввод технич. серной к-ты (34—50% от веса глины) → кипячение острым паром (5 час.) → отстаивание суспензии (1,5—2 часа) → декантация р-ра → 6—8- кратная промывка осадка холодной водой (3,5—4 $м^3$ воды для каждой промывки) → передача суспензии на фильтрпресс и промывка ее до нейтр. р-ции → продувка воздухом промытой глины → выгрузка → сушка (9—11 час.) → размол на шаровой мельнице и просеивание. Аналогичные показатели по тонкости помола могут быть получены и при сушке методом распыления. Активированный в заводских условиях гумбрин по указанной схеме (выход 70—72%) дает повышение ФО с 1,3—1,4 до 3,2—3,7, а ФО асканской глины и кила повышается соответственно с 1,1 до 3,0—3,2 и с 1,2 до 3,35 (на подсолнечном масле) Положительные результаты получены и при отбеливании темноокрашенных масел — хлопкового и рапсового. ФО значительно повышается с увеличением кол-ва взятого адсорбента. Для осветления рапсового масла лучшими отбеливающими свойствами обладают аскана, гумбрин и кембрийская глина, ФО которых при расходе 1% земли составляет 2,6—2,9, а при 3% — 10,0 — 10,8. Приведена принципиальная технологич. схема установки для активации отбельных земель производительностью 1,5 *т/сутки*. Г. Ф.

45227. **Реология жиров. Блэр** (The rheology of fats: a review. Blair G. W. Scott), J. Sci. Food and Agric., 1954, 5, № 9, 401—405 (англ.)

Обзор работ по исследованию реологич. свойств жиров — их текучести и проницаемости для газов в организме, их консистенции и способности намазываться на хлеб, способности смешиваться и сбиваться с молоком, сахаром и др. Указывается на значение реологич. свойств для классификации жиров и масел. Библ. 40 назв. Г. Ф.

45228. **Химическая переработка жиров и масел. II. Новая реакция глицеридов. Силверстейн, Энглерт, Ричардс** (The chemical utilization of fats and oils. II. A new reaction of glycerides. Silverstein R. M., Englert R. D., Richards L. M.), J. Amer. Oil. Chemists'Soc., 1953, 30, № 9, 350—352 (англ.)

Для получения жирноароматич. кетонов прямой конденсацией глицеридов (I) с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ I растворяют в C_6H_6 и постепенно, при нагревании и энергичном перемешивании, добавляют катализатор. Через 18 час. реакционную смесь выливают в подкисленную HCl воду со льдом, отделяют органич. слой, а водн. слой экстрагируют эфиром. Объединенные органич. экстракты промывают водой, сушат. Кетоны выделяют перегонкой в интервале 90—225°/2 *мм*. Установлено, что р-ция конденсации протекает плавно при 40—80°. Для получения хорошего выхода кетона на каждый эквивалент I употребляют ≥2,1 *моля* $AlCl_3$. Прямая конденсация C_6H_5 может быть осуществлена также в присутствии *HF*. Часть I см. РЖХим 1955, 25175. Д. Ф.

45229. **О потерях жира при гидрогенизации. Венгерова Н. В.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1954, № 15, 128—137

Исследована величина потерь жира в процессе гидрогенизации (Г) за счет удаляемых летучих в-в с отходящим водородом в сопоставлении с увеличением веса гидрируемого жира в результате присоединения водорода к его ненасыщ. компонентам. В лабор. условиях Г проводилась циркуляционным водородом в замкнутой системе на установке, смонтированной по схеме А. А. Зиновьева. Фактич. изменение веса жира в процессе Г определялось по разности между изменением веса лабор. гидрогенизационного аппарата и ловушки (для сбора погонов, аналогичных погонам, улавливаемым в ловушке автоклавного отделения) до и после опыта. Потери жира определялись по разности между ожидаемым увеличением веса гидрируемого жира за счет кол-ва присоединившегося водорода и фактич. его изменением (с учетом влажности исходного жира). Кол-во присоединившегося водорода устанавливалось по изменению ИЧ жира после Г, а также непосредственным замером газовым счетчиком кол-ва свежего водорода, введенного в циркуляционную систему. Установлено, что при получении как пищевых, так и технич. саломасов увеличение веса гидрируемого жира за счет присоединившегося водорода превышает потери жира при Г. Потери жира увеличиваются с повышением т-ры Г, в особенности при 240° и выше. Продолжительность Г при 200° не оказывает влияния на величину потерь жира. При 240° увеличение продолжительности Г с 1,5 до 3 час. практически не изменяет величины потерь, а в дальнейшем потери возрастают и при продолжительности в 6 час. они увеличиваются вдвое. Влажность водорода в пределах 12—15 *мг/л* практически не оказывает влияния на величину потерь жира при Г, но при влажности 22—23 *мг/л* и при т-ре Г 240° потери жира увеличиваются почти в 1,5 раза. Указанные результаты подтверждены и в заводских условиях на Харьковском жиркомбинате. Для обеспечения низких потерь жира при Г рекомендуется снизить т-ру Г, а при применении т-ры 240—250° проводить процесс не дольше 3—3,5 час., а также снизить влажность водорода. Г. Ф.

45230. **Определение состава жирных кислот в частично гидрогенизированном тунговом масле. Планк, Пак, Хейнзелман, Стансбери, О'Коннор** (Determination of the fatty acid composition of partially hydrogenated tung oils. Planck Ralph W., Pack Frank C., Heinzelman Dorothy C., Stansbury Mack F., O'Connor Robert T.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1953, 30, № 12, 598—599 (англ.)

Предложен метод анализа жирных к-т гидрогенизированного тунгового масла, дающий более точные результаты, чем спектрофотометрич. метод. Определение α- и β-элеостеариновых к-т проводят обычным методом О'Коннора (O'Connor R. T. et al., J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1947, 24, 211—216), растворяя масло в циклогексане. В этом же р-ре определяют диеновые к-ты с сопряженными двойными связями (РЖХим, 1955, 5850). Линолевые к-ты превращают в сопряженные соединения 25-минутным нагреванием при 180° с 6,6% KOH в этиленгликоле и измеряют поглощение при 233 *мμ*. Общее содержание ненасыщ. соединений определяют колич. гидрированием по методу Пэка и др. (Pack F. C. et al., J. Amer. Oil Chemists'Soc., 1952, 29, 227—228) и бромированием (РЖХим, 1956, 5508). Кол-во насыщ. к-т определяют окислением по видоизмененному методу Бертрама (Bertram S. H., Z. deut. Ol-u. Fett-Ind., 1925, 45, 733—736). Содержание изолинолевой к-ты C_u подсчитывают по ур-нию $C_u = 1{,}097$ HJч $- 2{,}014\,C_э - C_л - C_д + 0{,}986\,C_н - 94{,}00$, где HJч — водородно-иодное число, $C_э$, $C_л$, $C_д$ и $C_н$ — процент соответственно элеостеариновых, линолевой, с сопряженными двойными связями и насыщ. к-т. Содержание мононенасыщ. к-т $C_м$ определяют по ур-нию $C_м = 95{,}4 - C_э - C_л - C_д - C_u - C_н$. Г. М.

45231. **Основы и современное развитие техники расщепления жиров. Шленкер** (Grundlagen und neuere Entwicklung der Fett spaltung. Schlenker Ernest), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1953, **79**, № 16, 409—411; № 17, 435—438; № 18, 458—459; № 19, 485—487; № 20, 511—513 (нем.)
Продолжение обзора. Приборы для контроля и регулирования процесса расщепления жиров. Расщепительные установки периодич. действия, работающие без использования отработанных вод. Расщепление жиров с использованием отработанных вод. Основные принципы непрерывного прямоточного расщепления жиров. Установки для непрерывного прямоточного расщепления жиров. Непрерывное противоточное расщепление жиров. Основные принципы башенного способа расщепления жиров. Обогрев аппаратов при башенном расщеплении жиров. Температурный режим при башенном способе расщепления жиров. Схемы действия реакционных башен «Colgate—Emery». Факторы, влияющие на выход и качество конечных продуктов и производительность расщепительных установок. Начало см. РЖХим, 1954, 40659—40661. Г. С.

45232. **О противоречиях в статье доцента Д. А. Рождественского «Некоторые пути повышения выходов глицерина при контактном способе расщепления жиров». Чуков П. Н.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 3, 32—35
См. РЖХим, 1956, 8486.

45233. **Вискозиметрия растительных масел. I. Поведение оливкового масла в смеси с некоторыми органическими растворителями. Кланчнигг** (Viscosimetria degli oli vegetali. I. — Comportamento dell' olio di olive in miscela con alcuni solventi organici. Klantschnigg Piero), Olearia, 1954, **8**, № 9-10, 203—211 (итал.; рез. англ., франц., нем.)
Приведены результаты измерений абс. и кинетич. вязкости при 20° оливкового масла в смеси с *н*-бутиловым и изоамиловым спиртами, циклогексаном, толуолом, ксилолом, пиридином и циклогексанолом при различных конц-иях. Показано, что вязкость сильно понижается даже при небольшой добавке каждого из испытанных р-рителей. Смеси с циклогексанолом включительно до конц-ии масла 90% имеют более низкую вязкость чем у компонента с наименьшей вязкостью. А. Я.

45234. **Производство мыла. Бодман** (Soap finishing from saponification to packaging. Bodman John W.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1954, **27**, № 9, 941—944 (англ.)
Лекция, посвященная производственным процессам в мыловаренной пром-сти, в частности изготовлению туалетных мыл и высокопроцентных гранулированных наполненных мыльных порошков. А. Я.

45235. **О карбонатном омылении. Неволин Ф. В.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1954, № 15, 205—208
Изучена р-ция нейтр-ции жирных к-т углекислой содой. Опыты проводились в камеральных и заводских условиях. Р-ция нейтр-ции жирных к-т содой практически заканчивается в 5 мин. При эквивалентных колвах жирных к-т и углекислой соды последняя используется на 95—96%, то же наблюдается при 10%-ном избытке жирных к-т. При избытке в 20 и 30% жирных к-т использование углекислой соды достигает 97—99%, при избытке 40% жирных к-т углекислая сода полностью вступает в р-цию. Ф. Н.

45236. **Опыт применения центрифуг для отделения подмыльного клея от ядра. Полстяной В. И.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 6, 32
Вместо обычно применяемой отсолки и длительного отстаивания в заводских условиях проведено испытание разделения мыльного клея на ядро и клей на сверхцентрифугах. После карбонатного омыления непрерывным методом расщепленного саломаса на установке с утилизацией углекислоты, нейтр-ции избыточной углекислой щелочи жирными к-тами, окончательного доомыления и добавки соапсточного мыла мыльный клей, содержавший 51,28% жирных к-т, 0,49% свободной едкой щелочи и 0,34% углекислой щелочи, подавался на центрифугу непрерывного действия с диаметром ротора 150 *мм*, фактором разделения в 15—16 тыс. и скоростью вращения ротора 13—19 тыс. об/мин. В результате центрифугирования ядровая фаза (более светлая, чем при отстаивании) содержала 64—68,5% жирных к-т, 0,11—0,15% едкой щелочи и следы углекислой щелочи, а подмыльный клей — 16—18% жирных к-т. Несмотря на несовершенство использованной центрифуги, проведенные испытания показали полную возможность разделения мыльного клея на ядровую и клеевую фазу методом центрифугирования. А. Я.

45237. **Шнекпресс — узкое место при производстве туалетного мыла. Цильске** (Die Strangpresse, ein fabrikatorischer Engpass bei der Feinseifen-Herstellung. Zilske H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 4, 293—295 (нем.)
Многие пороки туалетных мыл, зависящие от их хим. состава или структуры, частично относят за счет шнекпресса. Причиной пороков является высокое содержание соли в основе, высокий титр жировой смеси, введение в мыльные стружки буры. Шнекпрессы старой конструкции при переработке мыла не могли исправить этих пороков, присущих составу и структуре мыла. Шнекпресс новой конструкции фирмы Miag может перерабатывать мыло с указанными дефектами со значительно меньшими затратами электроэнергии. Это двойной шнекпресс, работающий под вакуумом. Верхний шнек и окружающий его цилиндр имеют конич. форму. Мыло в этом шнеке очень интенсивно перемешивается, и он в этом отношении превосходит работу пилировочных вальцев. Ф. Н.

45238. **Некоторые факторы, влияющие на разложение жиров в процессе жарения. Карлин, Хоппер, Роквуд** (Some factors affecting the decomposition of frying fats. Carlin G. T., Hopper R. P., Rockwood B. N.), Food Technol., 1954, **8**, № 3, 161—165 (англ.)
В предприятиях общественного питания все больше применение находит метод жарения при повышенных т-рах. В этих условиях одновременно происходят явления гидролиза, полимеризации и окисления жира. Исследование изменений физ. и хим. характеристик гидрогенизированных масел (арахидного и хлопкового) в процессе жарения показало, что гидролиз имеет второстепенное значение и что происходящие изменения должны быть приписаны в первую очередь окислительным процессам. На последние оказывает влияние ряд факторов: длительность и т-ра жарения, соприкосновение горячего жира с воздухом во время его прохождения через теплообменники, фильтры и прочие аппараты, примешивание ранее использованного жира и т. д. Применение противоокислителей жира нецелесообразно, так как при т-рах жарения они быстро теряют свою активность и разрушаются. Г. Ф.

45239. **Требования к физическим характеристикам жиров для производства маргарина. Страбл** (The physical requirements of a margarine fat. Struble Charles H.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 5, 34—35 (англ.)
Важнейшие характеристики жиров (Ж), связанные с их плавлением и образованием кристаллов, делятся грубо на обнаруживающиеся после пластификации Ж и частично зависящие от этого процесса и на присущие самому Ж, влияющие на процесс пластификации, но не зависящие от него. Пластичность Ж обусловливается дисперсией кристаллов твердой части Ж в жидкой части Ж при данной т-ре. При изменении т-ры образовывается

или плавится большее или меньшее кол-во твердого в-ва. На пластичность влияет размер частиц твердой части Ж. Для того, чтобы маргарин сохранял свою форму при 28° достаточно, чтобы в Ж было ~10% твердой составной части, но для того, чобы маргарин легко намазывался содержание твердой части в Ж должно быть ~32%; однако, это кол-во зависит от рода Ж. Характеристикой Ж является также структура. Значительным пороком структуры является зернистость; она может выражаться в сравнительно крупных кристаллах твердой части Ж, которые могут находиться в Ж как до, так и после его пластификации. Степень зернистости зависит от рода жира. Быстро плавящиеся гидрированные Ж образуют кристаллы быстрее, чем гидрированные Ж с широкими пределами пластичности. Салистость является другим дефектом структуры. Тенденция к образованию кристаллов может быть снижена, а салистость может быть в значительной степени предотвращена правильным процессом гидрогенизации. Способность к формованию хуже у Ж с широкими пределами пластичности, чем у быстро плавящихся Ж. Она может быть определена по т-ре застывания Ж. Для Ж с широкими пределами пластичности требуется несколько более высокая т-ра застывания, чем для быстро плавящихся Ж. Г. Ф.

45240. Обработка молока для маргарина. Мазюкевич В. А., Маслоб. жир. пром-сть, 1955, № 7, 13—15

Для придания маргарину выраженного вкуса плазма его должна иметь pH, близкое к pH плазмы высокосортного сливочного масла, т. е. ~5,2—6,0. При введении в рецептуру безмолочного маргарина 1% сквашенного. молока или 15—20 *г* лимонной к-ты на 1 *т* маргарина вкус его улучшается, а при ароматизации жировой основы он приближается к молочному маргарину. Молочный маргарин, приготовленный на молоке с pH <5,0, имеет излишнюю кислотность по вкусу. Необходимо понижать кислотность сквашенного молока до pH 5,0, разбавляя его свежим пастеризованным молоком, и после этого добавлять воду в кол-ве, предусмотренном рецептурой. Выраженный кисломолочный вкус сквашенное молоко имеет при pH 5,0—5,5 и титруемой кислотности до 120°. Для приготовления закваски следует отбирать штаммы молочнокислых культур, быстро снижающие pH молока при сквашивании до 5,5 и не снижающие его при дальнейшей выдержке <5,0. Культуры должны образовывать достаточное кол-во летучих к-т, диацетила, этилового спирта, эфиров и пировиноградной к-ты. Последняя по интенсивности запаха равна диацетилу. Улучшение аромата маргарина возможно также за счет ввода синтетич. сложных ароматизаторов. А. Т.

45241. Изменение консистенции пищевых намазок при их темперировании. Хелман, Зобел, Сенти (Consistency changes in global spread caused by tempering. Hellman N. N., Zobel H. F., Senti F. R.), J. Amer Oil Chemists'Soc., 1955, **32**, № 2, 110—114 (англ.)

Исследованы процесс и характер изменения консистенции пищевых намазок, изготовленных из хлопкового масла, дистилл. моноглицерида (18%) и других компонентов (соль, краситель, отдушка, антиокислитель), при их темперировании при разных т-рах и длительности хранения. Пенетрометрич. испытаниями и микрофотограммами показано, что намазки, затвердевая после их изготовления, начинают размягчаться при темперировании при 35° вследствие перекристаллизации твердых частиц в более отчетливые кристаллы. При дальнейшем темперировании намазки затвердевают вследствие последующей перекристаллизации твердых частиц в игловидные и пластинчатые кристаллы. Скорость изменения консистенции намазок тем больше, чем выше т-ра (в пределах 35—54°), при которой производится их темперирование. Намазки, содержащие 30 или 13% моноглицеридов обнаруживают соответственно меньшее или большее изменение консистенции. Г. Ф.

45242. Замечания к колориметрическому определению витамина А в маргарине. Шиллингер, Шульте (Bemerkungen zur colorimetrischen Vitamin A-Bestimmung in Margarine. Schillinger A., Schulte K. E.), Fette und Seifen, 1953, **55**, № 9, 603—607 (нем.)

Обзор колориметрич. методов определения витамина А в маргарине. Библ. 29 назв. Н. В.

45243. Высокоочищенные буроугольные воски. (2). Розенберг (Highly refined waxes based on lignite (2). Rosenberg G. von), Chem. Prod., 1954, **17**, № 10, 381—384 (англ.)

Описаны свойства (твердость, глянцевитость, маслоемкость, эмульгирующая способность и пр.) и применение в пром-сти и быту ряда высококачеств. восков, выделенных из монтан-воска, а также влияние примесей на свойства последних. Показано, что с повышением т-ры пластичность (в $кг/м^2$) природных соединений уменьшается гораздо сильнее, чем пластичность синтетических. Начало см. РЖХим, 1955, 50768. В. Р.

45244. О восках в пищевых и технических маслах. Кауфман, Шуппан (Über Wachse in Speiseölen und technischen Ölen. Kaufmann H. P., Schuppan H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 6, 402—405 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследована растворимость льняного воска в льняном масле. При прессовании и экстракции масел воски извлекаются из шелухи и других составных частей семян. Воски являются одной из причин помутнения масел при хранении. Обыкновенная рафинация масел мало изменяет содержание восков в маслах. Наличие даже 0,01% восков в льняном масле понижает вязкость его при оксидации и тепловой полимеризации, т. е. затрудняет и удлиняет процесс. З. М.

45245. Синтетические детергенты. II и III. Мехта (Synthetic detergents. II, III. Mehta T. K.), Indian Soap. J., 1954, **19**, № 7, 176—182; 1954, **19**, № 8, 203—209 (англ.)

Показано развитие произ-ва синтетич. детергентов, свойства и применение катионных и неионных детергентов, а также преимущества применения смесей мыла с детергентами, обладающих лучшими моющими свойствами, чем каждый из составляющих в отдельности. Часть I, см. РЖХим, 1956, 27495. Г. М.

45246. Физико-химические явления в моющем процессе. Смола (Die physikalisch-chemischen Vorgänge beim Waschprozeß. Smola A.), Österr. Chem.-Ztg, 1955, **56**, № 1/2, 11—19 (нем.)

Изложены современные представления о механизме моющего действия. Приведены микрофотографии, иллюстрирующие процессы эмульгирования, удаления загрязнений с тканей. Ф. Н.

45247. Значение пены при удалении загрязнений. Ольденрот (Über die Bedeutung des Schaumes als Schmutzträger. Oldenroth O.), Wäscherei-techn. und chem., 1955, № 8, 572, 574 (нем.)

Проведенные исследования пены, образованной р-рами мыла, алкилсульфатов и алкилсульфонатов, показали, что в случае использования мыла в пену переходят только 10—13% загрязнений, остальное кол-во находится в взвешенном состоянии в р-ре; в случае алкилсульфатов в пену переходят 5—7% загрязнений, а в случае алкилсульфонатов 8—11%. Ф. Н.

45248. Изучение эффективности действия моющих средств. Кодама, Муракамн (洗浄力試驗法（承前）．兒玉忠重，村上喜一郎）油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists' Soc., Japan, 1953, **2**, № 2, 25—30, 24 (япон.)

Обзор. Библ. 160 назв. Начало см. РЖХим, 1955, 12990. Н. Л.

45249. **Современные моющие и очищающие средства. Вейганд** (Neuzeitliche Wasch- und Reinigungsmittel. Weigand Hans), Umschau, 1955, 55, № 17, 519—521 (нем.)

Обзор развития современных моющих средств, в особенности синтетических; факторы, обусловливающие моющее действие; хим. природа новейших активных моющих в-в; четыре основных типа моющих средств (для грубых и белых тканей, скоростные моющие средства, тонкие моющие средства, универсальные или хозяйственные чистящие средства, в частности для посуды) и их состав. А. Я.

45250. **Неионогенные очищающие средства. Карабинос, Хаздра, Капелла** (Nonionic detergents. Karabinos J. V., Hazdra J. J., Kapella G. E.), Soap and Chem. Specialties, 1955, 31, № 4, 49, 50, 114 (англ.)

Описание новых методов определения мол. веса и (или) длины цепи окиси этилена неионогенных очищающих средств. Для определения мол. веса рекомендуется пользоваться методом Раста. Установив общий мол. вес и вычитая средний эмпирич. вес гидрофобных групп, принятый за 245, получают вес гидрофильной части, который делится на 44—мол. вес окиси этилена, и устанавливают кол-во единиц окиси этилена. Если гидрофобная часть известна, вычитают истинный мол. вес. ее. Предел ошибки — одна или две группы окиси этилена, практически тот же, какой свойственен методам, основанным на омылении или на определении иодного числа. Приведены результаты применения описанного метода. А. Я.

45251. **Получение и свойства алкилсульфатов. Мартенс** (Darstellung und Eigenschaften von Alkylsulfaten. Martens K. H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1953, 79, № 3, 49—51; № 4, 78—79 (нем.; рез. англ., франц., нем.)

Краткий обзор патентов по методам получения алкилсульфатов из предельных и непредельных алифатич. спиртов C_{10}—C_{18} и олефинов. Описана схема реактора непрерывного действия для процесса сульфатирования. Приведены краткие сведения о методах очистки алкилсульфатов от неорганич. солей, парафинов и исходных спиртов, некоторые данные о свойствах алкилсульфатов (поверхностная активность и моющее действие), а также о возможном использовании алкилсульфатов как моющих в-в и эмульгаторов. Л. Я.

45252. **Моющие средства из синтетических олефинов. Рейвенскрофт, Терни** (Detergents from synthetic olefins. Ravenscroft P. H., Turney Mary E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955., 32, № 7, 418—420 (англ.)

Сравнивались свойства моющих средств, приготовленных из синтетич. олефинов, с приготовленными из тетрамера пропилена и лаурилсульфата. Фракцией олефинов C_{11}— C_{15}, синтезированных из окиси углерода и водорода при 300—340° и 15—40 *атм*, алкилируют бензол в присутствии катализатора (этансульфокислоты). Алкилбензолы сульфируют 100%-ной H_2SO_4, и полученные алкилбензолсульфокислоты нейтрализуют NaOH. Алкилсульфаты приготовлены из спиртов, полученных оксосинтезом, сульфированием хлорсульфоновой к-той. Исследование поверхностноактивных и моющих свойств обоих моющих средств, приготовленных из синтетич. олефинов, показало, что они лучше, чем тетрапропиленбензолсульфонат и лаурилсульфат. Ф. Н.

45253. **Сульфаты лаурилового спирта. Жьер, Буадо** (Lauryl alcohol sulfates. Giers Serge, Boido Denise), Soap and Chem. Specialties, 1954, 30, № 8, 38—41, 179 (англ.)

Описаны свойства алкилсульфатов, приготовленных из жирных спиртов, которые были получены каталитич. восстановлением водородом кокосового масла. Алкилсульфаты были превращены в соли с различными катионами (Na, K, Ca, Zn, NH_4, Mg, моно-, ди- и триэтаноламин). Приведены данные о цвете, запахе, pH 10%-ных р-ров, вязкости при 25°, смачивающей и пенообразующей способности, поверхностном и межфазном натяжении. Ф. Н.

45254. **Получение стиральных порошков распылением из автоклавов с помощью форсунок. Лесюис А. А.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 6, 19—20

В производственных условиях осуществлено получение стиральных порошков методом центробежного распыления. Готовая композиция нагревается в автоклаве зимой до 200°, а летом до 240° при давлении в нем в зависимости от сезона 12—24 *атм* и выбрасывается в кристаллизационную башню. Первоначальный нагрев глухим паром с помощью змеевика и перемешивание мешалкой з-д дополнил нагревом и перемешиванием массы с помощью острого пара высокого давления, вводимого через барботер, причем эта операция занимает 5—10 мин. зимой и 15—20 мин. летом. Вследствие конденсации пара происходит снижение содержания жирных к-т на 1—1,5%, поэтому соответственно повышают исходное содержание жирных к-т в загружаемой в автоклав композиции. Найдено, что при конусной форме выпускного отверстия форсунок обеспечивается бесперебойность работы, форсунка не забивается комочками, как при цилиндрич. отверстии, и дает при распылении широкий факел, что обеспечивает нормальную кристаллизацию и повышает производительность. При работе по непрерывной схеме на двух автоклавах периодич. действия рабочей емк. по 1 *т* достигнута производительность 27—28 *т/сутки* стирального порошка. Метод распыления с помощью форсунок, не требующий сложного оборудования, рекомендуется широко внедрить в пром-сть. А. Я.

45255. **Оценка различных рецептур средств для ручного мытья посуды. Мидзуно, Ланнерс, Вильсон** (Evaluation of hand dishwashing formulations. Mizuno W. G., Lanners F. T., Wilson J. L.), J. Amer. Oil Chemists'Soc., 1955, 32, № 8, 437—441 (англ.)

Разработан способ оценки качества моющих средств, основанный на измерении с помощью УФ-лучей остающегося на посуде загрязнения, к которому добавлена флуоресцирующая краска, и на визуальной проверке стойкости пены. Проверена и установлена экономичность трехкомпонентных систем: алкиларилсульфонатов, алкилфенолполиэтиленгликолевых эфиров и аминоспиртов. А. Я.

45256. **Об образовании комплексов между органическими аминами, коллоидо-электролитами с активным анионом и жирными спиртами при *n*-толуидиновом методе. Штюпель** (Über die Bildung von Komplexen zwischen organischen Aminen, anionaktiven Kolloidelektrolyten und Fettalkoholen bei der p-Toluidin-Methode. Stüpel H.), Fette und Seifen, 1953, 55, № 5, 297—301 (нем.)

Количественное определение в-в, обладающих моющей способностью, *n*-толуидиновым методом в некоторых случаях выполняется с большими затруднениями, вследствие возникновения устойчивых эмульсий, для разрушения которых требуется многосуточное отстаивание. Причина возникновения эмульсий — наличие свободных, не вступивших в р-цию с *n*-толуидином (I) поверхностноактивных в-в (алкилсульфаты и др.). Применение эфира в качестве р-рителя при извлечении комплексов, образовавшихся с I, имеет преимущества перед применением для этих целей CCl_4. Для выяснения причины неполной р-ции алкилсульфата, а также

продуктов конденсации жирных к-т были подробно изучены: 1) связь между строением и свойствами активных моющих в-в; 2) зависимость образования комплексов первичного алкилсульфата от длины цепи; 3) возможность других р-ций, конкурирующих с образованием комплексов. Неполную р-цию с I дают соединения с менее выраженным полярным и определенно коллоидным характером, имеющие на конце гидрофильную группу (первичный алкилсульфат, олеилметилтаурид). Колич. р-ция наблюдалась у моноалкилбензол- и полиалкилнафталин-сульфонатов, у вторичного алкилсульфата и жирных к-т. Полярные группы, находясь внутри цепи, обеспечивали колич. течение р-ции, но будучи расположены в конце, они затрудняли р-цию, за исключением — COOH, реагирующей количественно во всех случаях. Длина и разветвленность углеродной цепи влияния не оказывает. Прямая длинная полиметиленовая цепь с гидрофильной группой на конце, характерная для конденсатов жирных к-т и мыл, плохо реагирует с I. Колич. р-цию дает чистый стеарилсульфат. Для изучения образования комплексов между жирными спиртами и сульфатами жирных спиртов, с одной стороны, и I, с другой, применялся технич. лаурилсульфат (не содержавший жирного спирта), который смешивался в равномолекулярных отношениях с р-ром хлоргидрата I и лауриловым спиртом. В области сильных разбавлений, помимо р-ции с I, происходит также р-ция между сульфатом и спиртом, затрудняющая взаимодействие с I. Р-ции противодействуют повышение конц-ии I и подкисление. Но наличие такой р-ции не может служить объяснением невозможности колич. образования комплексов с I у низших сульфатов. В. И.

45257. Об оценке состояния поверхности мытых тканей. Махемер (Über die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit gewaschener Gewebe. Machemer H.), Fette und Seifen, 1953, 55, № 9, 591—593 (нем.)

Описаны результаты испытаний состояния поверхности мытых тканей с помощью определения величины трения ткани под нагрузкой при соприкосновении с такой же тканью и угла скольжения ткани под нагрузкой по той же ткани. А. Я.

45258. Состояние техники упаковки жидких и порошкообразных веществ. Везер (Der Stand der Verpackungstechnik für flüssige und pulverförmige Stoffe. Waeser Bruno), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 10, 280—284 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Современная техника упаковки, применение пластмасс в качестве упаковочных материалов. Описание новейшего оборудования, служащего для взвешивания, дозировки и наполнения, фасовки, обертки, этикетирования жидких и порошкообразных продуктов, и контрольных приборов, применяемых при процессах упаковки. А. Я.

45259 П. Извлечение растворенных веществ из содержащих их материалов. Макилуэйн (Extraction of solute from solute-bearing material. Macilwaine G. W.), Англ. пат. 706709, 7.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 8, ii257—ii258 (англ.)]

Предложен способ извлечения масел, состоящий в том, что масла из льняного семени, орехов и др. отпрессовываются экспеллером, пропускающим материал между двумя перфорированными цилиндрами. Прессованный материал обрабатывается р-рителем и вновь прессуется несколько раз. В. Е.

45260 П. Процесс и аппаратура для очистки масел и жиров. Мильберс, Зондерман (Process of and apparatus for refining oils or fats. Milbers A., Sondermann K.) [Metallges A.-G.]. Англ. пат. 707470, 21.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 9, ii396 (англ.)]

Патентуется способ очистки масел и жиров от свободных к-т, окрашенных, слизистых и белковых в-в посредством обработки водн. едкой щелочью, гидроокисями щел.-зем. металлов и (или) карбонатами щел. металлов, водн. NH_3, органич. основаниями (напр., триэтаноламином) и т. д. Обработка состоит из нескольких стадий и проводится преимущественно в одном аппарате (напр., цилиндрич. сосуде, разделенном на секции). Смесь циркулирует с помощь аэролифта. Целесообразно вести процесс при давлении < 1 *ат*, так как при этом образуется сухое мыло, от которого отделяют очищ. масло. В. Ч.

45261 П. Процесс очистки масел или жиров (Process of purifying oils of fats) [Metallgesellschaft A.-G.]. Англ. пат. 707454, 707455, 21.04.54 [Soap, Perfum. and Cosmetics, 1954, 27, № 6, 609 (англ.)]

Патентуется способ рафинации, позволяющий получить высококачественные и стабильные жиры и масла путем отгонки паром свободных жирных к-т. Перегонку производят под вакуумом (предпочтительно глубоким) в присутствии адсорбентов (активированных углей или их смеси с другими отбеливающими средствами) при 200—240°. После перегонки жирных к-т или их большей части т-ру повышают до 270—320° (предпочтительно 270—290°). При этом происходит заметное отбеливание жира. Затем перегонку продолжают при более низкой т-ре. Отбеливание в комбинации с обработкой паром устраняет привкус адсорбента. Конечный продукт совершенно бесцветен, без тенденции к реверсии запаха и вкуса и имеет остаточную кислотность 0,02%. Г. Ф.

45262 П. Обработка жидкостей измельченными твердыми рафинирующими агентами (Contacting of liquids with comminuted solid refining agents) [Lummus Co.]. Англ. пат. 728056, 13.04.55 [Paint, Oil and Colour S., 1955, 127, № 2956, 1473 (англ.)]

Для преодоления сильного абразивного и эрозивного изнашивания механич. оборудования ф-ки (напр., подъемник, элеватор, ленточный и винтовой конвейер, гравиметрич. питатели, звездчатые клапаны и т. д.) предлагается метод обработки масла, воска, жирной к-ты путем фильтрации и рафинирования с использованием глины и подобных твердых в-в в тонкоизмельченном состоянии (напр., бентонит, хлористый Al, боксит, фуллерова земля или монтмориллонит). Указанная фильтрация осуществляется применением псевдоожиженного материала в вертикальных колоннах, работающих на газе (пар или воздух). Б. Б.

45263 П. Способ и приспособление для непрерывного омыления при высоком давлении и высоких температурах. Коте (Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Verseifung unter Anwendung hohen Druckes und hoher Temperaturen. Kothe Heinz) [Gebr. Albrecht]. Пат. ФРГ 895814, 5.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 23, 5200 (нем.)]

Патентуется способ непрерывного омыления, заключающийся в том, что омыляемая смесь вводится в реакционную трубку, в которой поддерживается постоянное давление, через сопло Вентури, за которым происходит дросселирование путем изменения направления потока этой смеси (применением дырчатых шайб и отбойных перегородок). Омыление происходит при высоком давлении и высокой т-ре. Г. Ф.

45264 П. Процессы удаления катализаторов из гидрированных масел. Аббн (Processes for removing catalysts from hydrogenated oils. Abbey A.) [Armour and Co.]. Англ. пат. 705536, 17.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii655 (англ.)]

Процесс удаления Ni из гидрированных масел фильтрованием с добавлением отбеливающей глины облег-

чается в присутствии H_2SO_4 или 85%-ной водн. H_3PO_4, в кол-ве 0,01—0,04 вес. %. Ю. Г.

45265 П. **Извлечение катализатора из гидрированного масла. Моррис, Хим** (Recovery of catalyst from hydrogenated oil. Morris Charles E., Khym Frank P.) [Armour and Co.]. Канад. пат. 507931, 7.12.54

Процесс извлечения Ni-катализатора из гидрированного масла фильтрованием с удалением почти всего катализатора, исключая колл. суспензию его, дополнен обработкой масла (или части его с последующим смешиванием) отбеливающей глиной и H_3PO_4 или H_2SO_4. Глину и колл. суспензию катализатора отфильтровывают. Ю. Г.

45266 П. **Пищевое масло. Якобсен** (Edible oil. Jakobsen Jakob L.) [Ceneral Mills, Inc.]. Канад. пат. 500707, 16.03.54

Соевое масло, отобранное из партий гидратированного, а также гидратированного и затем рафинированного щелочью масла, подвергают термич. стабилизации путем нагревания в течение 1—1,5 час. при 230—300° под вакуумом с продувкой небольшого кол-ва свободного от кислорода инертного газа. Аналогичная обработка рекомендуется и в более узком температурном интервале (255—260°). Г. Ф.

45267 П. **Обработка частичек мыла. Итон** (Treatment of soap particles. Eaton S. L.), [Procter and Gamble Co.]. Англ. пат. 707703, 21.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 9, ii397 (англ.)]

Комкование частичек мыла, содержащих твердый силикат (1,5—50%), может быть предотвращено распылением по поверхности мыла при 10—45° насыщ. жирных к-т с 8—14 атомами С в кол-ве 1—2,5% (напр., смеси к-т кокосового масла). Содержание влаги в мыле 4—20%. Ф. Н.

45268 П. **Улучшения в композициях на основе мыла** (Perfectionnements aux compositions à base de savon) [Unilever N. V.]. Франц. пат. 1077641, 10.11.54 [Teintex, 1955, 20, № 6, 501 (франц.)]

Патентуются порошкообразные моющие средства, состоящие из 5—70% мыла, содержащего значительную часть радикалов ненасыщ. к-т, предпочтительно ≥50% к общему весу радикалов к-т (напр., кислого мыла, производного канифоли или ненасыщ. к-т с прямой цепью, содержащих ≥14 атомов С, жидких при 20°), углекислой соды или углекислого калия в кол-ве от 15% к весу мыла и до 40% к общему весу и 5% от веса мыла динатрийортофосфата и дикалийортофосфата. А. Я.

45269 П. **Амиды из окисленного парафина. Бакман** (Amides of oxidazed paraffin wax. Buckmann John P.) [Union Oil Co. of Calif]. Пат. США 2695303, 23.11.54

Для получения жидких амидов парафин окисляют воздухом при 100—140° до кислотного числа (КЧ) 200—350, выделяют фракцию с отношением КЧ к числу омыления (1,6—2,2) : 1 и с отношением общего содержания кислорода и карбонильного кислорода (1,2—1,8):1, отделяют части, растворимые в воде и лигроине и амидируют. В. Ч.

45270 П. **Смеси моющих средств и способы их производства** (Detergents compositions and processes for making them) [Colgate-Palmolive-Peet Co.]. Англ. пат. 718559, 17.11.54 [Soap. Perfum. and Cosmetics, 1955, 28, № 3, 307 (англ.)]

Моющие смеси представляют собой порошкообразные в-ва, высушенные распылением, и состоят из органич. активного в-ва и фосфата, образующего гидраты. Так как безводн. фосфаты несколько гигроскопичны и распыленные частицы часто абсорбируют столько влаги, что делаются липкими и слеживаются при упаковке их в картон, то предлагается после распыления жидкой смеси и получения сухой массы частиц перемешивать их в присутствии достаточного кол-ва свободной влаги для образования стойкого гидрата фосфата и тем самым получить сухой текучий порошок. Упаковка проводится уже после образования гидрата фосфата. Полученный продукт стоек и во влажном климате и не превращается в пыль. А. Я.

45271 П. **Поверхностноактивные вещества и способ их получения. Жирар** (Produits tensio-actifs et procédé pour leur fabrication. Girard André) [Lachima, Lab., Marocains d'Études et de Recherches Chimiques]. Франц. пат. 1063068, 29.04.54 [Teintex, 1955, 20, № 1, 53 (франц.)]

Способ получения сульфатов жирных спиртов характеризующийся тем, что: а) перед сульфированием жирные спирты насыщают HCl-газом для понижения т-ры плавления реакционной массы и уменьшения кол-ва выделяющегося во время р-ции тепла; б) кол-во применяемого для сульфирования жирных спиртов сернокислого хлоргидрина должно быть ниже теоретического (92—99% от стехиометрич. кол-ва); в) после сульфирования барботируют инертный газ, напр. CO_2 или N_2, для удаления HCl. О. С.

45272 П. **Способ производства поверхностноактивных продуктов в твердом, сухом состоянии. Брёйн** (Process for producing surface-active products in a solid, dry state. Bruyn Hendrik de) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 508609, 28.12.54

Способ произ-ва сухой, нелипкой моющей смеси состоит в том, что к р-ру труднокристаллизующейся поверхностноактивной водорастворимой соли органич. к-ты (сульфокислоты, имеющие группу SO_3H, непосредственно связанную с атомом С углеводородного радикала с 6—25 атомами С, и эфиры серной к-ты, имеющие группу SO_3H, непосредственно связанную с атомом кислорода, соединенным с углеводородным радикалом с 6—25 атомами С) или к водн. р-ру подобной же соли алкилбензсульфата с 10—18 атомами С в молекуле добавляется крахмал, растворимый на холоду или при кипячении, или декстрин в кол-ве ≥25% от веса вышеуказанной водорастворимой соли и не больше кол-ва, которое может дать в высушенном продукте <50% от веса той же соли. Сушка, напр., барабанная, ведется при 100—180°, причем щелочность смеси регулируется так, чтобы она в процессе сушки не падала ниже pH 7. А. Я.

45273 П. **Приготовление сульфированных алкиларильных моющих средств в виде жидкой массы. Моррисро** (Preparation of sulfonated alkyl aryl detergent slurries. Morrisroe John J.) [Purex Corp., Ltd]. Пат. США 2703788, 8.03.55

Метод приготовления состоит в обработке полученных из нефти алканов и арилалкилпроизводных, в которых алкильный радикал содержит 8—18 атомов С, р-ром H_2SO_4 (с 60—75%-ным содержанием в ней свободного SO_3) в SO_2. Молярное отношение свободного SO_3 к алканам составляет 1,0—1,3 : 1,0. Полученный продукт после отделения SO_2 и нейтр-ции образует жидкую массу. М. Л.

45274 П. **Моющие составы** (Detergent compositions) [Colgate-Palmolive-Peet Co.]. Англ. пат. 704576, 24.02.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 7, ii107 (англ.)]

Патентуются моющие составы для изделий из нейзильбера, представляющие собой смесь водорастворимого неорганич. полифосфата (10—80 ч.) и синтетич. нежирового анионактивного детергента (высокомолекулярного алкиларилсульфоната или алкилсульфата). Для сохранения блеска изделий в указанную смесь вводится ≤1% дибутилтиомочевины. Г. Ф.

45275 П. **Моющие составы** (Detergents compositions) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 713128, 4.08.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, 126, № 2922, 880 (англ.)]

Патентуются моющие составы, содержащие (в ч.) абиетиновую к-ту, преимущественно в виде продукта конденсации с окисью этилена (15—30); водорастворимые фосфаты натрия (20—50), крахмал или карбоксиметилцеллюлозу и водорастворимые нейтр. или щел. натриевые соли. Ф. Н.

45276 П. Моющие порошки (Detergent powders) [Imperial Chemical Industries of Austr. and N. Z.]. Австрал. пат. 157153, 8.07.54

Способ произ-ва моющих смесей, состоящий в медленном обезвоживании солей, имеющих кристаллизационную воду, нагреванием их при т-ре ниже т-ры превращения соли в присутствии моющих в-в. С. С.

45277 П. Моющие препараты, содержащие соли щелочных металлов карбоксиалкилцеллюлозы (Washing and cleaning agents containing alkali salts of carboxyalkylcellulose) [N. V. Handelsvereeniging Holland]. Англ. пат. 710777, 16.06.54 [J. Text. Inst., 1955, **46**, № 1, A 42 (англ.)]

Максимальной моющей способностью обладают щел. соли карбоксиалкилцеллюлозы со степенью замещения между 0,49 и 0,60 на каждое элементарное звено, вязкостью между 20 и 30 *спуаз* в буферном водн. р-ре, содержащем 2,5% карбоната натрия и 2,5% бикарбоната натрия и растворимостью в 0,1 н. NaOH 84—94%. П. Ч.

45278 П. Жидкие моющие смеси. Гендерсон, Карролл (Compositions detersives liquides. Henderson Lloyd F., Carroll Francis E.) [Unilever N.-V.]. Франц. пат. 1078198, 16.11.54. [Teintex, 1955, **20**, № 6, 501 (франц.)]

Моющая смесь состоит из 50%-ного р-ра в смеси воды и алифатич. спирта, смешивающегося с водой (не менее 60% воды), следующих в-в: 95—5% аминалкиларилсульфоната или додециларилсульфоната и от 52—75% неионогенного моющего средства, выражаемого общей ф-лой $R - A - (CH_2 - CH_2O)_x\ CH_2CH_2OH$, где R — углеводородный радикал с 8—18 атомами С, А — кислород или сера, x — число 8—20. Этот р-р может содержать диалкиламид, полученный из жирной к-ты с 10—18 атомами С. Ф. Н.

См. также: 42164, 42165, 42182, 42794, 42882, 42883, 43094, 43541, 44147—44149, 44533, 44545, 44575, 44586, 44667, 44779, 44862, 45050, 45083, 45174, 45414, 45548, 45550, 45651, 45680—45683, 45685, 45748, 45754; 13112Бх, 13116Бх, 13149Бх

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

45279. О фруктовом сахаре, левулозе или фруктозе. Саймс (More about fruit sugar, levulose or fructose. Symes Earl L.), Sugar J., 1955, **18**, № 5, 5, 7, 44 (англ.)

Обзор основных свойств фруктозы и глюкозы и их значения в питании человека. Библ. 8 назв. Г. Б.

45280. Удаление белковых веществ при получении глюкозы — основная гарантия высокого качества продукта. Цанков (Отстраняването на белтъчните вещества в глюкозната индустрия — основна гаранция за висококачествена продукция. Цанков Вал.), Лека промишленост, 1954, **3**, № 10, 30—31 (болг.)

Белковые в-ва из р-ров глюкозы удаляют путем нейтр-ции кислых р-ров щелочью до pH 4,5—5 (изоэлектрич. точка для белков) и фильтрования на фильтрпрессе с кизельгуром. Следы белков, прошедшие через фильтрпресс, удаляют обработкой карборафином при 60—65°, после чего кислотность р-ра падает с 1,7° до 1,25—1,30°. При перегреве р-ра наступает десорбция поглощенного белка. Далее р-р фильтруют, концентрируют при 60° под вакуумом, охлаждают до 30° и разливают в кристаллизаторы. З. Б.

45281. Физическая и химическая характеристики ферментативной патоки. Курман (Physical and chemical characteristics of enzyme converted syrup. Kooreman John A.), Manufact. Confectioner, 1955, **35**, № 6, 35—37 (англ.)

Описываются способы получения трех видов патоки: «обычной» (П), известной под маркой 42 DE или «кондитерской патоки», промежуточной (ПП) 50—54 DE и «ферментативной» (ФП). Для получения последней предлагается проводить дополнительный гидролиз кукурузного крахмала ферментами (диастазом, мальтазой) после неполного кислотного гидролиза и нейтр-ции, фильтрации и обработки активированным углем. При этом достигается большое содержание в патоке редуцирующих сахаров (глюкозный эквивалент 60—65%), без образования продуктов реверсии, придающих, по мнению автора, горький привкус. Получить ФП при гидролизе крахмала с помощью только к-ты, без образования продуктов реверсии, не удается. Содержание глюкозы и мальтозы в ФП выше, а декстринов и высокомолекулярных сахаров — ниже, чем в П и ПП. Сладость (в условных единицах) для П 43, для ПП 59, для ФП 72; ФП более гигроскопична, чем П. Дана таблица сорбции и десорбции влаги для всех видов паток при относительных влажностях воздуха 35—66%. Вязкость (в *спуаз*) паток с плотностью 43°Bé при 60°; П 1800, ПП 1200, ФП 720. В. Н.

45282. Об определении «доброкачественности» крахмальных паток и содержании в них отдельных сахаров. Иллис (Über die Bestimmung der «Reinheit» von Stärkesirupen und über deren Gehalt an einzelnen Zuckerarten. Illies Reinhold), Stärke, 1954, **6**, № 2, 21—26 (нем.; рез. англ.)

От содержания глюкозы в патоках зависит их пригодность для карамельного произ-ва. Обычное определение «доброкачественности» (Д) паток еще не дает точного представления о колич. содержании в ней глюкозы, так как наряду с последней и мальтозой в патоке присутствуют декстрины и высшие сахара, обладающие также редуцирующими свойствами. Авторы произвели определение Д 12 образцов паток по четырем различным методам и установили (сравнительно с искусственно созданным образцом) большие отклонения в Д их. Наилучшие результаты получились по методу Сокслета (Soxhlet). Для определения содержания в патоках отдельных сахаров и декстрина анализировалось 9 образцов ее методами Зихерт — Блейера (Sichert-Bleier) и биологич. методом Вурст — Люффа (Voorst-Luff). Показано, что оба эти способа практически согласуются только для определения глюкозы и что с ростом содержания последней растет и Д патоки почти пропорционально. Для карамельного произ-ва рекомендуется патока с низкой Д (35—40 ед). Влияние других сахаров (изомальтозы, мальтотриозы, панозы и мальтотетрозы), содержащихся в патоке, на гигроскопич. свойства карамели точно не установлено. Н. Б.

45283. Опыты по транспортированию крахмальных паток. Груневальд (Erfahrungen über den Transport von Stärkesirupen. Grunewald A.), Stärke, 1955, **7**, № 6, 141—147 (нем.)

Приведены опытные перевозки крахмальных паток в специально оборудованных авто- и железнодорожных цистернах и по их транспортированию в местах потребления. Для зимних перевозок брались патоки плотностью 42,5° Bé и для перевозки в теплый период — 43° Bé. Наполнение цистерны производилось из установленных на возвышении запасных емкостей, в которых т-ра патоки поддерживалась в пределах 30—40°. Испытаны автоцистерны емк. 7, 10 и 15 *т*, снабженные изоляционными покрытиями и насосами для откачки па-

токи на высоту до 20 *м*. Применение для подачи сжатого воздуха оказалось менее экономичным. При наполнении цистерн патокой при 40° даже зимой она заметно не охлаждалась на пути в 300—500 *км*. За 48 час. т-ра понижалась на 7°. 10-тонная цистерна освобождалась от патоки за $^1/_2$ часа. Железнодорожная цистерна емк. 20 *т* была снабжена для разжижения патоки наружными паровыми трубами, расположенными между корпусом цистерны и рубашкой; патока сливалась по трубопроводу диам. 100 *мм*, который присоединялся к цистерне резиновым шлангом. Описано несколько схем установок для транспортирования патоки из складов к местам ее потребления с применением насосов или сжатого воздуха, а также устройство местного разогрева в стационарных емкостях. Для перекачки патоки рекомендуются тихоходные (на 50 об/мин) ротационные и крыльчатые насосы. Н. Б.

45284. I научная сессия по химии и технологии сахарной промышленности. Добжицкий (I Sesja Naukowa chemii i technologiee cukrownictwa. Dobrzycki Jan), Problemy, 1955, **11**, № 9, 631 (польск.)

45285. Новый способ определения степени впитывания воды свеклой во время ее пребывания в гидравлических транспортерах и свекломойке. Перетяткович (Nowa metoda oznaczania nasiakliwości buraków cukrowych woda podczas ich spławiania i płukania. Peretjatkawicz Bolesław), Gaz. cukrown., 1955, **57**, № 4, 5, 51—52 (польск.)

В предлагаемом способе, по существу ничем не отличающемся от общепринятого, подчеркивается лишь необходимость соблюдать при определении те условия, в которых исследуемая свекла находится в з-де при сплавлении и мойке (т-ра и качество воды, время пребывания свеклы в воде и прочие). Л. Ш.

45286. Оценка интенсификации процесса производства сахара. Подгорецкий (Ocena intensyfikacji procesu produkcji cukru. Podhorecki Jan), Gaz. cukrown., 1955, **57**, № 4, 5, 43—47 (польск.)

Емкость верстата з-да (до сушек), отнесенная к его суточной производительности по свекле и выраженная в процентах к переработанной за сутки поляризации сахара, показывает степень гармонизации и использования з-да для переработки свеклы. Оптимальная емкость верстата лежит в пределах 0,20—0,24 *кг* сахара на 1 *кг* переработанной за сутки свеклы или 100—130% переработанной поляризации свеклы. Такая емкость благоприятствует получению наименьших потерь сахара, самого высокого выхода и самой низкой цветности белого сахара. Меньший верстат ведет при современной технологии к увеличению потерь сахара, больший, кроме того, — к повышению его цветности. Полный цикл переработки, оптимальный в смысле размеров потерь и цвета белого сахара, должен был бы при современных методах переработки составлять ~ 28 час. Л. Ш.

45287. Определение скорости кристаллизации сахарозы в чистых сахарных растворах с помощью упругой кварцевой нити и методом взвешивания вне раствора. Герасименко А. А., Головин П. В., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 6, 792—796

Экспериментально определены скорости кристаллизации сахарозы в чистых сахарных р-рах при 75° и коэфф. пересыщения 1,044—1,162 с помощью упругой кварцевой нити и методом обычного взвешивания вне р-ра. Установлено, что оба метода дают близкие между собою величины, с отклонениями в пределах 0,55—4,7%. Г. Б.

45288. Определение скорости кристаллизации сахарозы в чистых сахарных растворах при 70, 80 и 90°. Герасименко А. А., Головин П. В., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 6, 797—799

Изучение скорости кристаллизации (СК) сахарозы с применением метода взвешивания кристаллов вне р-ра показало, что в чистых сахарных р-рах при 70, 80 и 90° СК увеличивается с повышением коэфф. пересыщения в пределах 1,0—1,15; графически эта зависимость выражается прямыми линиями; при повышении т-ры от 70 до 80° СК увеличивается в 1,25 раза, а от 80 до 90° СК увеличивается в 1,3 раза. Г. Б.

45289. Метод увеличения сладости свекловичного сахара. Иида (Method of increasing the sweetness of beet sugar. Iida Yasuo), Sugar J., 1955, **18**, № 5, 29 (англ.)

Установлено, что сладость свекловичного сахара (СС) несколько ниже сладости тростникового сахара (ТС), что является следствием различного состава минер. в-в; при содержании золы в продажных сортах сахара 0,02%, состав ее различный — в золе СС было найдено (в %): K_2O 20,4, CaO 2,8, P_2O_5 0,6 и SO_3 6,0, в то время как в золе ТС соответственно: 1,3; 20,5; 2,2 и 23,0. В золе СС преобладает K_2O, а в золе ТС — CaO, P_2O_5 и SO_3, что и приводит к различной сладости этих сахаров. Опыты показали, что после двойной перекристаллизации СС в нем почти не остается зольных элементов, в ТС даже после тройной перекристаллизации все же обнаруживается еще заметное кол-во золы. За счет добавления минер. в-в к СС сладость его можно довести до сладости ТС—100 *г* СС обрабатывают 20 *мл* р-ра, 100 *мл* которого содержат 0,09 *г* $CaSO_4$ и 0,01 *г* $CaHPO_4$, затем избыток влаги из сахара удаляют высушиванием. Г. Б.

45290. Источник микробиологического заражения сахаров. Оуэн (Source of microbial contaminants in sugars. Owen Wm. L.). Sugar, 1955, **50**, № 8, 44—45, 56 (англ.)

Рассмотрены стандарты сахара в части микробиологич. требований. Лучшими являются стандарты для сахара, применямого в мясной пром-сти особенно по определению мезофильных кислотообразующих бактерий; установлено, что инфекция вносится с бумажными мешками, в которые упаковывается рафинированный сахар. Г. Б.

45291. О качестве свекловичной стружки. Шапиро (O jakósci krajanki. Szapiro A. J.), Gaz. cukrown., 1955, **57**, № 12, 233—234 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 21095

45292. Технологические качества свекловичной стружки. Грубишек (Technologická jakost sladkých řízků. Hrubišek J.), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 1, 9—13 (чеш.; рез. русс., нем.)

Технологические качества определяются длиной 100 *г* стружки (С) и содержанием в ней мезги. Рекомендуется длину С выражать в пересчете на 100 *г* без мезги по ф-ле: $D = D_1\, 100/(100 - r)$, где D_1 — длина 100 *г* С без мезги, r — кол-во мезги в *г*. При этом необходимо указать размер ножа, при помощи которого С была получена. При пользовании ножами Голлера расчет длины 100 *г* С без мезги определяют по ф-ле: $D = 280/[d(V - 2\,p)]$, где d — размер ножа в *мм*, V — высота ножа в *мм*, p — высота подъема ножа в *мм*. Приведена ф-ла для расчета высоты подъема ножа и длины 100 *г* С в зависимости от толщины ее. Даны примеры для оценки работы на резках, установления качеств. показателей работы ножеточей и наборщиков ножей. Е. Ш.

45293. О неиспользованных возможностях диффузионной батареи. Лепешкин (O niewykorzystanych mozliwosciach baterii dyfuzyjnej. Lepioszkin I. P.), Gar. cukrown., 1955, 57, № 12, 235—236 (польск.)

Перевод см. РЖХим, 1956, 37964

45294. Об оптимальных условиях предварительной дефекации нефильтрованным соком I сатурации. Жу-

ра К. Д., Архипович Н. А., Барабанов М. И., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. промсти, 1954, № 14, 65—72

Лабораторные опыты по выяснению оптимальных условий предварительной дефекации показали, что кол-во возвращаемого недогазованного сока 1-й сатурации со щелочностью 0,4% CaO следует принимать в 100% к весу диффузионного сока; при возврате нормально отгазованного сока это кол-во может быть ограничено 400%, а при подщелачивании 0,2—0,3% CaO — 150%. Возврат перегазованного сока (без подщелачивания) преимуществ не имеет и применение его нецелесообразно. Г. Б.

45295. **О проблеме последней сатурации. Долинек** (O problému poslední saturace. Dolinek Alois), Listy cukrovarn., 1954, **70**, № 8, 180—182 (чеш.; рез. русс.)

Приведены факторы, влияющие на состав, качество сока последней сатурации (С) (качество сырья, вспомогательных материалов, аппаратуры, ведение и контроль процесса сатурирования) и связанное с этим выделение из сока солей на выпарке. Отмечено, что существующий метод определения оптимальной щелочности последней С не обеспечивает миним. выделение солей на выпарке. Рекомендуется щелочность последней С устанавливать путем сгущения в лабор. условиях 1 *л* сатурационного сока до плотности 65%. В отфильтрованном соке до и после сгущения определяют Ca-соли в пересчете на 100% сухих в-в. Щелочность, при которой наблюдается наименьшее выделение Ca-солей в осадок, является оптимальной. Е. Ш.

45296. **Ионный обмен. Качество сахара, полученного при обратном цикле очистки соков. Форт, Смит** (Ion exchange: quality of sugar produced by reverse cycle purification of juices. Fort C. A., Smith B. A.), Sugar, 1955, **50**, № 4, 43—45 (англ.)

Применение ионитов (И) для очищ. тростниково-сахарного сока задерживалось из-за необходимости охлаждать сок до $<20°$. Использование новых марок И к тому же в обратном цикле (анионит — катионит) открывают новые перспективы в деле очистки сока. Опыты проводили в колоннах диам. 135 *мм*, высотой 1200 *мм*, с пропуском за один цикл 150 *л* сока. Испытывались 3 варианта в последовательности пропуска сока через колонны: 1. Сок пропускали через 2 колонны, в первую из которых помещали высокоосновной анионит «S», а во вторую — катионит с карбоксильными функциональными группами «IRC-50». 2. Очистку сока вели через 3 колонны, последовательно заполненные высокоосновными анионитом «IRA-410», катионитом «IRC-50» и анионитом «S». Сок пропускали через 4 колонны, в которые были помещены: «IRA-410», «IRC-50», «S» и «IRC-50». Очищ. И сок подвергали выпариванию и увариванию с получением сахара и конечной мелассы. Наилучшие результаты как по качеству сахара, так и по выходу сахара из сока были получены при применении 3-колонного варианта работы, при котором выход сахара достигал 93%, а из необработанного И сока — 84,7%. Увеличение выхода сахара при ионитной очистке сока составило 8,3% по отношению к сахару, содержащемуся в исходном соке. Г. Б.

45297. **Азотистые вещества в соках и мелассе свеклосахарного производства. Фрид, Хибберт** (Nitrogenous constituents of beet sugar factory juices and molasses. Freed B., Hibbert D.), Internat. Sugar J., 1955, **57**, № 683, 399—404 (англ.)

Определение азотистых в-в в продуктах английских свеклосахарных з-дов показало, что в среднем за 6 лет (1949/50—1954/55) содержание азота (по Кьельдалю) в мелассе отдельных з-дов было 1,96—2,29 *г* на 100 *г* сухих в-в; в мелассе, полученной в сезон 1954/55 г. азот бетаина составил 33—43%, а азот аминокислый 20—31% по отношению к общему азоту; из 23 аминокислот, обнаруженных различными исследователями в продуктах свеклосахарного произ-ва, 13 найдено в продуктах з-дов Англии. Приведены уточненные методики по определению бетаина и аминокислот с помощью ионитов и хроматографии. Г. Б.

45298. **Некоторые причины различия в фильтрационной способности клеровки сахара-сырца. Обсуждение хиггинботемского процесса. Хиггинботем** (Some causes in the variations in the filterability of raw sugar. A discussion of the higginbotham process. Higginbotham Oscar), Sugar J., 1955, **18**, № 5, 28—29 (англ.)

Плохая фильтрация клеровки сахара-сырца на рафинадных з-дах вызывается наличием воска, растительного жира и коллоидальных слизистых в-в. Для уменьшения содержания примесей, затрудняющих фильтрацию клеровки, Хиггинботемом предложено усилить очистку сока на тростниковосахарных з-дах и этим улучшить качество сахара-сырца; в дополнение к обычной очистке и фильтрации сока производится еще флотация воздухом сока с последующим прохождением его через спец. отстойник непрерывного действия в котором при определенной т-ре происходит разделение и удаление указанных примесей. Г. Б.

45299. **Обзор состояния сахарной промышленности в Бихаре (Индия). Синха** (Review of Bihar sugar industry. Sinha Sri M. P.), Indian Sugar, 1955, **5**, № 4, 189, 191 (англ.)

45300. **Продукты из сахарного тростника и их получение. Васкес** (Los productos de la caña de azucar y procedimientos de obtencion. Vásquez E. Antonio), Bol. ofic. Asoc. téch. azucareros Cuba, 1954, **12**, № 11, 483—520 (исп.)

45301. **Опрыскивание тростника — простой и эффективный способ уменьшения потерь сахара в период между уборкой и переработкой. Кханна, Чакраварти, Сривастава** (Mist spraying of cane — a simple and effective means for minimising sugar losses between harvest and milling. Khanna K. L., Chacravarti A. S., Srivastava D. P.), Indian-Sugar, 1955, 4, № 12, 643—648 (англ.)

Опыты показали, что опрыскивание водой срезанного тростника при его транспортировке в з-д уменьшает потери сахара и увеличивает выход сахара при переработке; при применении для перевозки тростника закрытых вагонов расход воды составляет 7,5 *л* на вагон грузоподъемностью 10—12 *т*. Г. Б.

45302. **Современная станция по извлечению сока из тростника. Мак-Алистер** (Modern cane crushing at Kekaha. McAlister C. H.), Sugar, 1955, **50**, № 5, 32—33 (англ.)

Отличительной особенностью станции является привод для вальцев, который осуществляется от многоступенчатых паровых турбин через редукторы, а также автоматизация работы отдельных групп вальцев и централизация смазки всех механизмов. Г. Б.

45303. **Диффузионный способ извлечения сока из сахарного тростника.**— (Cane diffusion comes of age.—), Sugar, 1955, **50**, № 5, 29—31 (англ.)

Испытана опытная модель непрерывно действующего диффузионного аппарата. Стебли тростника резали при помощи спец. резки и получали кружки толщиной $\sim$6 *мм*, которые после взвешивания на ленточных весах и смешивания с соком подавали центробежным насосом в диффузионный аппарат, снабженный валом с прерывающимися витками шнека. При вращении вала с витками с окружной скоростью 15—30 *м/мин* тростник перемещается по колонне снизу вверх, а вода, подаваемая в верхнюю часть аппарата с т-рой 93—98°, проходит в обратном направлении. В нижней части аппа-

рата расположены сита для отбора сока; обессахаренные кружки тростника удаляются из верхней части колонны с содержанием 15% сухих в-в; для использования их в качестве топлива необходимо произвести обезвоживание с доведением до 50% сухих в-в. Испытание опытной модели показало производительность 4 *т* тростника в 1 час, расход воды 119% к весу тростника, коэфф. извлечения сахарозы 97,77% (при содержании сахарозы в тростнике 13,77%), доброкачественность сока 89,26% и плотность его 12,43% сухих в-в. По сравнению с прессовым способом получения сока из тростника диффузионный способ с применением аппарата непрерывного действия требует наполовину меньших капиталовложений, на 3/4 меньше затрат на ремонт, значительно меньше затрат рабочей силы и механич. энергии; доброкачественность сока повышается на 2—3 ед. Аппараты спроектированы напроизводительность от 150 до 1500 *т* переработки тростника в сутки при диаметре колонны до 3 *м* и высоте до 18 *м*. Г. Б.

45304. **Применение горячей дефекации на тростниковосахарных заводах в Пуэрто-Рико, увеличивающее выход чистого сока (при отстаивании) и его доброкачественность. Паган-Карло, Моралес** (Hot liming at Pureto Rican central yields clear juice of high purity. Pagan-Carlo C., Morales E. J.), Indian Sugar, 1955, 5, № 4, 179, 181, 183 (англ.)

Лабораторные и заводские опыты показали, что добавление извести на дефекации лучше производить к сырому соку, предварительно нагретому до 103—104°. По сравнению с холодной дефекацией, при которой р-ция сока доводится CaO до pH 8,0—8,7 на холоду, горячий способ дает возможность получить сок с лучшей седиментационной способностью осадка, с более высокой доброкачественностью осветленного сока при меньшем расходе извести и меньшем падении pH в процессе очистки сока. Г. Б.

45305. **Новый тростниковосахарный завод в Венецуэлле. Кордовес** (Venezuela's newest sugar factory. Hacienda El Palmar. Cordoves Fernando), Sugar, 1955, 50, № 9, 27—30 (англ.)

Приведена технич. характеристика оборудования, устанавливаемого на з-де, в связи с его реконструкцией и увеличением суточной переработки с 3600 до 7200 *т* тростника. Г. Б.

45306. **Новый отстойник повышенной производительности. Саби** (Design of new clarifier increases capacity. Sabi Nestor), Sugar, 1955, 50, №5, 35—37 (англ.)

Изучение работы непрерывнодействующих многосекционных отстойников на тростниковосахарных з-дах дало возможность спроектировать новый отстойник повышенной производительности, с меньшими размерами и меньшим временем пребывания в нем сока. Это удалось сделать за счет изменения подвода сока к секциям и увеличения объема каждой секции, сохранив требуемую плотность грязевой суспензии при миним. содержании взвешенных частиц в декантате. Для з-да с суточной переработкой 2000 *т* тростника характеристика отстойника оказалась следующей (в скобках — для отстойника старой конструкции); диам. 5,4 *м* (7,5), число секций — 4 (4), объем 140,8 $м^3$ (198,4) площадь основания 22,9 $м^2$ (44,1), время пребывания сока 2,6 часа (3,7). Г. Б.

45307. **Гидроциклоны и возможности их применения в пищевой промышленности. Бласинский** (Hydrocyklony i możliwości zastosowania ich w przemyśle spożywczym. Błasiński H.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 8, 325—326 (польск.)

Описано устройство и приведены расчет производительности гидроциклона и пути его применения в пищевой пром-сти: в сахарной — вместо отстойников перед вакуум-фильтрами и вместо ловушки мезги, а также для очистки возвратных вод от механич. загрязнений; в крахмало-паточной — вместо отстойников для отделения крахмала от соковой воды, для отделения песка и промывки крахмала, для предварительной очистки вместо центрифуг; в плодоовощной — вместо отстойников и частично вместо центрифуг для отделения мезги от соков; для деаэрации соков. Л. Ш.

45308. **Новый точный метод подготовки проб тростника для анализа. Сербия, Фрагосо** (New accurate method for preparing of somples cane for analysis. Serbia G. R., Fragoso J. Hernandez), Sugar, 1955, 50, № 5, 39 (англ.)

Сконструирован прибор для подготовки проб тростника для анализа, дающий возможность из партии в 18 *кг* тростника приготовить среднюю пробу измельченного тростника в кол-ве 1,0—1,5 *кг*. Основной частью прибора являются две циркуляционные пилы диам. 200 *мм*, насаженные на вал, делающий 3000 об/мин. Проверка прибора показала его преимущества по сравнению с ныне применяемым способом подготовки проб тростника в виде пыли, получаемой при продольном изрезывании стеблей циркулярной пилой. Г. Б.

45309. **Указания теплотехникам сахарных заводов. Сазавский** (Pokyny pro tepelné techniky cukrovarú. Sázavský V.), Listy cukrovarn., 1955, 71, № 10, Příloha, 1—28 (чеш.)

Освещены основные познания в области теплотехники сахарного произ-ва: I. Произ-во пара. II. Рационализация теплового хозяйства. III. Инжекция пара. IV. Тепловые аппараты сахарных з-дов и их взаимосвязь. V. Борьба за снижение расхода пара в произ-ве. Контроль качества воды для котлов. Даны расчеты и примеры. Е. Ш.

45310. **К вопросу о центрифуге непрерывного действия для сахарной промышленности. Брейтунг** (Probleme der kontinuierlichen Zuckerschleuder. Breitung), Z. Zuckerind., 1955, 5, № 9, 444—445 (нем.)

Обзорная статья. Отмечается, что для сахарной пром-сти представляют интерес новая система центрифуги с пульсирующим барабаном и утончающимися разгрузочными пластинками, которая менее портит кристалл, чем более старая конструкция ступенчатых центрифуг, и центрифуга, представляющая собой комбинацию двух вышеназванных систем. Порчу кристалла можно уменьшить снижением числа оборотов центрифуги и компенсировать получающееся при этом снижение производительности путем уменьшения толщины слоя утфеля в центрифуге. Представляет также интерес использование, для разделения фаз в утфелях, гидроциклона, применяемого в цементной пром-сти при помоле клинкера. Л. Ш.

45311. **Диффузионный аппарат непрерывного действия системы Олие для сахарной промышленности. Гримо** (La diffusion continue A. Olier en sucrerie de betteraves. Grimaud G.), Ind. agric. et aliment., 1953, 70, № 6, 477—482; № 11, 751—757 (франц.)

Разбор результатов работы диффузионного аппарата непрерывного действия за 1952—1953 гг. Описание устройства аппарата. См. также РЖХим, 1954, 15652. А. П.

45312. **Аконитовая кислота и ее производные как побочные продукты сахарного производства. Бетанкур** (Aconitic acid and its derivatives as by-products in sugar manufacture. Betancourt A. F.), Internat. Sugar. J., 1953, 55, № 650, 47 (англ.)

Кратко сообщается о технологич. схеме и режиме работы при получении кальций аконита из оттека *В* тростниковосахарного произ-ва (при применении на з-де трехпродуктовой схемы). Г. Б.

45313. Кальций-магний аконитат. Хейнс, Джойнер (Calcium magnesium aconitate. Haines Harry W., Jr, Joyner Leslie G.), Industr. and Engng, Chem., 1955, **47**, № 2, 178—186 (англ.)

В мелассе тростниковосахарных з-дов содержится 3—7% к весу сухих в-в аконитовой к-ты, эфиры которой находят себе широкое применение в качестве пластификаторов. С 1945 г. в США приступлено к промышленному выпуску кальций-магний аконитата с использованием для этой цели в качестве сырья оттека В (при трехпродуктовой схеме работы на тростниковосахарных з-дах) либо конечной мелассы (оттек С). Извлечение аконитовой к-ты из оттека В сохраняет этот оттек пригодным для последующего получения сахара; равным образом меласса после выделения из нее аконитовой к-ты может быть использована для ряда ферментативных процессов (спирт, дрожжи, пищевые к-ты). Описаны технологич. схема и аппаратура, применяемые на з-де по выработке из мелассы аконитата в кол-ве 450 *т* в год. Аконитат получают путем добавления к разб. р-ру мелассы (55% сухих в-в) CaO для доведения р-ции до 6,5—6,8 pH и $CaCl$ для достижения требуемого кол-ва ионов Ca в р-ре и последующей кристаллизации; выпавшие кристаллы двукальциевой и кальций-магниевой (Mg имеется в мелассе) соли аконитовой к-ты отделяют на сепараторе затем на центрифуге и после высушивания отправляют на з-д для получения аконитовой к-ты. Для получения 45 *кг* аконитата требуется затратить 65 *квт/час* электроэнергии, 5,7 $м^3$ газа, 1,6 $м^3$ воды и 1,5 *т* пара. Г. Б.

45314. Об итаконовой кислоте. —(Itaconic acid offers unusual promise.—), Sugar, 1955, **50**, № 5, 40—41 (англ.)

Сообщается о выпуске впервые в 1955 г. в промышленном масштабе в США итаконовой к-ты, получаемой из сахара ферментативным путем. Перечисляются области применения этой к-ты и ее полимеров в различных произ-вах (приготовление смазочных масел, резиноподобных составов и др.) и в первую очередь при синтезе искусств. смол как для ионного обмена, так и для изготовления пластмассовых изделий. Г. Б.

45315. Коллоидный натриевый бентонит. Изучение химического состава и ионной структуры. Применение для очистки соков сахарного тростника. Мальеа (Bentonita coloidal sodica. Estudio de su composición química y de su estructura iónica. Su aplicacion en la clarificacion de la caña. Mallea Oscar S.), Industria y química, 1954, **16**, № 1, 15—17 (исп.)

Применение метода исследования бентонита имеет ограниченные возможности вследствие трудности получения чистых проб и большого разнообразия в его структуре. Эффективность бентонита как осветлителя сахарных р-ров определяется: 1) содержанием в нем колл. частиц, 2) содержанием мелкой инертной фракции (ниже 20 μ), 3) удельной способностью катионного обмена колл. фракции; 4) степенью насыщения щелочью (не менее 75%, иначе он становится коагулятором). Е. С.

45316. Некоторые сведения о заводских опытах применения михаловского галоизита в сахарном производстве. Рацик (Niektoré poznatky z prevádzkových pokusov použitia michalovského haloyzitu v cukrovarníctve. Rácik Juraj), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 8, 504—517 (словац.; рез. русс., нем.)

Заводские опыты обесцвечивания клерсов активной глиной из Михаловца в смеси с активированным углем показали, что глина не только обесцвечивает клерсы, но и улучшает фильтрацию их. Поглощенные глиной красящие в-ва десорбируют. Значительная десорбция красящих в-в выявлена при фильтрации клерса, обработанного смесью адсорбентов, через фильтрпресс. Отделение от клерса адсорбентов рекомендуется проводить на барабанных вакуум-фильтрах. Глина, предназначенная для обесцвечивания клерсов должна быть равномерного зернения с величиной зерен, обеспечивающих хороший эффект обесцвечивания и наилучшую фильтрацию. В опытах соотношение глины и активированного угля составляло: 4 : 1; 3 : 1; 2 : 1. Е. Ш.

45317. Анализ свеклы и продуктов ее переработки при помощи пламенного фотометра Бекмана. Каролан (Analysis of beet, etc. by Beckman flame photometer. Carolan R. J.), Internat. Sugar J., 1954, **56**, № 667, 189—191 (англ.)

Пламенно-фотометрический метод применен для определения K, Na и Ca в р-рах, полученных при обработке свеклы (свежей, высушенной и озоленной). Использована модель спектрофотометра 9200 с ацетиленовой горелкой. Условия фотометрирования: 1. Для K: длина волны 767 μ, ширина щели 0,1 *мм*. 100%-ное пропускание прибора устанавливали по р-ру, содержащему 300 γ/*мл* K в виде KCl; 2. Для Na: длина волны 589 μ, ширина щели — 0,15 *мм*. 100%-ное пропускание устанавливали по р-ру, содержащему 80 γ/*мл* Na. 3. Для Ca: длина волны 554 μ, и ширина щели — 0,3 *мм*. 95%-ное пропускание устанавливали по р-ру $CaCl_2$, содержащему 80 γ/*мл* Ca (дополнительная корректировка по воде). Калибровочные кривые строили по стандартным р-рам различных конц-ий, приготовленным из основных р-ров с содержанием 3000 γ/*мл* K, 1000 γ/*мл* Na и 400 γ/*мл* Ca. Рекомендуется проводить после анализа каждых 6 образцов проверку прибора и, если потребуется, повторно отрегулировать темновой ток и калибровку. Помехи устраняют использованием поправочных коэфф. Присутствие 2% сахара снижает содержание K на 4%, Na на 6%. Поправочный коэфф. для Ca 0,65. Калий мешает определению Na и Ca. При 150 γ/*мл* K поправочный коэфф. для Na 0,93, при 300 γ/*мл* 0,90, а для экстрактов, содержащих ~2% сахара, 0,87. При 150—600 γ/*мл* K поправочный коэфф. Ca 9—12 γ/*мл*. Na не мешает определению K. Результат для определения Ca корректируют вычитанием 0,07 γ/*мл* на каждый γ/*мм* Na (до 100 γ/*мл*). Анионы не мешают (рекомендуется растворение сульфатов или хлоридов в 2 *мл* HCl (1 : 5) с последующим разбавлением до 100 *мл*). Для приготовления р-ров для фотометрирования пользуются следующими способами: 1. Свежую свеклу обрабатывают 0,5 н. $(CH_3COO)_2Pb$, кол-во которого должно быть эквивалентно 2 *мл* р-ра 55° по Бриксу на 100 *мл* свекольного экстракта. 2. 3 *г* сухой свеклы (эквивалентные 13 *г* свежей свеклы) смывают в колбу емк. 100 *мл* ~75 *мл* воды и выдерживают ~18 час. при комнатной т-ре или 15—30 мин. при т-ре 80—100°. Объем доводят до 100 *мл* и р-р фильтруют через быстро фильтрующий фильтр. Первую половину фильтрата отбрасывают. 3. Обработку золы свеклы проводят в виде сульфата и хлорида: а) К 3 *г* сухой свеклы добавляют 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 4). Смесь сушат в печи и озоляют при 550°. Золу выщелачивают 100 *мл* воды или обрабатывают в течение нескольких минут 2 *мл* HCl (1 : 4) при нагревании. б) Золу, содержащую хлориды, получают по Викланду (Socker Handlinger, 1951, II, **7**, 25). Фотометрирование р-ров хлоридов дает точные результаты лишь для суммы (K + Na). Сравнением результатов пламенного спектрофотометрирования с результатами обычно принятых хим. методом установлено, что колориметрический метод определения Na в р-рах, полученных при обработке сульфатной золы, дает более высокие результаты, чем пламенно-фотометрический (помехи за счет пирофосфатов и пиросульфатов). Сделан вывод о полной пригодности пламенной фотометрии

для анализа полученных различными способами свекольных пульп и экстрактов. Ц. Ф

45318. Контроль основных технологических процессов. Силин П. М., Силина Н. П., Сахарная пром-сть, 1955, № 5, 12—16

При контроле дефекосатурации рекомендуется в ф-лу Скорбтлина для определения кол-ва извести, затрачиваемой на очистку сока, вводить поправку на уд. в. дефекованного сока и титрование его производить с метиловым оранжевым. Потери сахара в жидкой фильтрпрессной грязи предлагается определять по методу Н. П. Силиной, при котором поляризацию грязи относят к содержащейся в ней извести; известь в грязи определяют прямым титрованием с метиловым оранжевым. Кол-во нефильтрованного сока 1-й сатурации, возвращаемого на предварительную дефекацию, рекомендуется определять по ф-ле:

$$B = [(100 + c)u_n - 100(u_d + vu)]/(u_c - u_n),$$

где B — возврат сока в *л* на 100 *л* диффузионного сока, u_c — общее кол-во извести в возвращаемом соке, u_n — общее кол-во извести в преддефекованном соке, u_d — кол-во извести в диффузионном соке ($\approx 0{,}06\%$), v — объем известкового молока в *л*, подаваемого на преддефекацию на 100 *л* диффузионного сока, u — содержание извести в известковом молоке в *кг/л*. Г. Б.

45319. Контроль плотности растворов и сиропов. Кристалл, Чапман (Density control of liquors and syrups. Chrystal C. D., Chapman F. M.), Internat. Sugar J., 1955, **57**, № 683, 407—408 (англ.)

Дана схема и краткое описание прибора, применяемого на английском рафинадном з-де, по пьезометрич. определению плотности сахарных р-ров и сиропов; разность давления, получающаяся при пропускании воздуха (30 пузырьков в мин.) через определенный столб воды и испытываемой жидкости, непрерывно фиксируется при помощи специального «бриксометра», устанавливаемого в любом месте завода. Г. Б.

45320. Определение сахаров в патоке. Гольдфарб Р. И., Даниленко П. Л., Науменко В. Г., Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 2, 129—140

Разработан более точный метод определения сахаров в патоке (мелассе), состоящий в дополнительном определении инверсионной поляризации после нейтр-ции кислого р-ра и в учете левого вращения несахара. Установлено, что несахаристые органич. в-ва мелассы отечественных свеклосахарных з-дов в осветленном р-ре имеют левое вращение. Неодинаковая оптич. активность несахара при прямой и инверсионной поляризации патоки приводит к понижению содержания сахарозы на 0,33%, а рафинозы — на 0,94%. Г. Б.

45321. Контроль влажности сахара-рафинада при хранении на складе. Мантовани (Il problema dell'umidità nell' immagazzinamento dello zucchero farrinato ed il suo controllo. Mantovani Giorgio), Ind. saccarif. ital., 1954, **47**, № 3-4, 108—114 (итал.)

Обзор. Библ. 22 назв. Н. С.

45322. Выделение маннозы из смеси сахаров методом хроматографии. Кришнамуртхи, Сваминатхан (Separation of mannose from a mixture of sugars by paper chromatography. Krishnamurthy K., Swaminathan M.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B — C)14**, № 6, B 310—312 (англ.)

При изучении сахаров, входящих в состав полисахаридов клеточных стенок овощей, обнаружились трудности в хроматографич. разделении смеси, состоящей из маннозы, фруктозы, арабинозы ксилозы при применении р-рителей, описанных в литературе; эта задача успешно была решена, когда в качестве р-рителя была использована смесь: фенол+*н*-бутанол+уксусная к-та++вода (20 : 20 : 8 : 40) и проявителем служила бензидинтрихлоруксусная к-та. Г. Б.

45323. Применение молочной кислоты в качестве заменителя сегнетовой соли при определении сахаров. Пияновский, Жебровская (Użycie mleczanu w zastępstwie wini anu w odszynniku miedziowym przy oznaczaniu cukrów metodą redukcyjną. Pijanowski Eugeniusz, Żebrowska Maria), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 9, 282—284 (польск.; рез. русс., англ.)

Установлено, что для приготовления II р-ра Фелинга при определении сахаров по методу Бертрана вместо сегнетовой соли можно применять пищевую молочную к-ту в кол-ве 127,6 *г* (на абс. к-ту) или х. ч. молочную к-ту в кол-ве 204 *г* (на абс. к-ту) на 1 *л* р-ра. Кол-во NaOH соответственно будет 207 и 241 *г*. После 10 дней хранения при 20° или 5 дней при 40° реактив дает идентичные результаты с обычно приготовленным II р-ром Фелинга. А. П.

45324. Определение весовых % сахара объемным методом (100 : 110) Хиршмюллер (Ermittlung der Gew.-% Zucker nach der Maßmethode (100 : 110). Hirschmüller H.), Z. Zuckerind., 1955, **5**, № 11, 523—525 (нем.; рез. англ., франц.)

В связи с широким внедрением в ФРГ поляриметров с новой интернациональной шкалой в °S (утвержденной комиссией «JCUMSA» в 1932 году) приведена новая таблица для расчета содержания сахарозы взамен прежней таблицы Шмитца. Л. Ш.

45325. Колориметрический метод определения инвертного сахара в присутствии сахарозы. Применение 2,3,5 трифенилтетразолхлорида. Карратерс, Вуттон (A colorimetric method for the determination of invert sugar in the presence of sucrose. Using 2 : 3 : 5 triphenyl tetrazolium chloride. Carruthers A., Wootton A. E.), Internat. Sugar. J., 1955, **57**, № 679, 193—194 (англ.)

Рекомендуется колориметрич. способ для быстрого определения инвертного сахара в продуктах свеклосахарного произ-ва. В трубку 150 × 19 *мм* с меткой на 20 *мл* помещают столько р-ра, чтобы содержание инвертного сахара в нем находилось в пределах 0,15—0,7 *мг* и объем доводят до 4 *мл* дистилл. водой. Добавляют 1 *мл* 1 н. р-ра NaOH и 1 *мл* 1%-ного р-ра 2,3,5-трифенилтетразолхлорида (или бромида) и трубку выдерживают в кипящей водяной бане точно 90 сек, тотчас помещают в сосуд с холодной водой с одновременным добавлением 1 *мл* 1,1 н. р-ра CH_3COOH. В течение 60 сек. добавляют изопропанола почти до метки; он растворяет осадок, затем, после доведения до метки, в полученном р-ре определяют в фотометре оптическую плотность с применением сине-зеленого фильтра (кодак № 4). Содержание инвертного сахара находят по предварительно составленным кривым. При анализе диффузионного сока для удаления свинца, остающегося в р-ре после осветления нейтр. уксуснокислым свинцом, пользуются оксалатами или фосфатами. Пробы густого сиропа утфеля и мелассы должны быть перед анализом соответственно разбавлены. Г. Б.

45326. Влияние объема осадка на прямую поляризацию. Гольдфарб Р. И., Даниленко П. Л., Науменко В. Г., Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 2, 141—144

См. РЖХим., 1955, 39137

45327. К определению содержания сахарозы в свеклосахарной патоке. Гольдфарб Р. И., Даниленко П. Л., Науменко В. Г. (Cu pri-

vire la determinarea zaharozei în mealsa de sfeclă. Goldfarb R. I., Danilenko P. L., Naumenko V. G.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 2, 16—17 (рум.)

Перевод см. РЖХим., 1955, 39137. А. П.

45328. Современная техника получения крахмала из маниоки. Сера (Técnica moderna de fabricação de amido de mandioca. Serra Paulo G.), Rev. brasileira quím., 1955, 39, № 230, 85—90 (порт.)

Рассмотрены старая и новая техника получения маниокового крахмала. В новой схеме операции по очистке и отмывке измельченных корней, ранее совершавшиеся раздельно, проводятся в одной машине центробежного типа. В дальнейшей переработке крахмального молока декантация, дававшая неравномерный по качеству продукт, и операции промывки и сушки, совершавшиеся периодически, заменены непрерывными процессами с применением новейшей техники (вращающегося вакуум-фильтра для обезвоживания крахмала, быстродействующих сушилок и т. д.). Это позволяет значительно уменьшить площадь цехов при той же производительности (при обезвоживании крахмала — в 20 раз), экономить ценные материалы (напр., фосфористую бронзу) и рабочую силу, в 10 раз сократить длительность переработки и получать продукт постоянного и высокого качества. Приведены схема произ-ва и фотографии машин. З. Б.

45329. Новые наблюдения над изменениями крахмальных растворов во времени. Самец (Neuere Beobachtungen über zeitliche Veränderungen von Stärkelösungen (Elektronenmikroskopie und Ultraviolettabsorption). Samec M.), Stärke, 1955, 7, № 6, 131—136 (нем.; рез. англ.)

Описаны исследования методов электронной микроскопии высушенных пленок крахмала и его фракций и абсорбции УФ-лучей их р-рами, а также методика нанесения и фиксации испытуемых пленок. Работы проводились с чистыми 0,3%-ными р-рами амилозы и амилопектина пшеничного и картофельного крахмалов и с их 2%-ным клейстером, приготовленным нагреванием в течение 0,5 часа при 120°. Р-ры исследовались в чистом виде, с добавлением NaOH (0,5 н.) и в присутствии 10%-ного формамида, свежими и с периодами старения в 8, 14 и 21 дней. Снимки делались при увеличении в 25 000 раз. Исключительно сильную агрегацию обнаружила амилоза картофельного крахмала. Щелочь сильно гидратизирует амилозу. Формамид тоже действует как эффективный пептизатор. Р-ры амилопектина, наоборот, сильно клейкие и тягучие. Щелочь гидратирует амилопектин, а формамид нарушает целость пленок. Старение р-ров значительно меняет характер пленок. Световая абсорбция в УФ-свете исследовалась на спектрофотометре Бекмана в кюветах шириной в 1 *см* при конц-ии крахмала 0,5% и его фракций 0,3%. На ряде диаграмм показано, что абсорбция (по экстракции) нейтр. р-рами крахмала и отдельными его фракциями совершенно различны, что также характерно и при их старении: у амилозы абсорбция увеличивается, у амилопектина — снижается. Присутствие щелочи сказывается лишь после суточного и большего периода ее воздействия и сильно влияет при старении р-ров. Приведено 10 микрофотографий и 6 кривых абсорбции. Н. Б.

45330. Крахмалы, растворимые в холодной воде. Дакс (The cold-water soluble starches. Dux Eric F. W.), Stärke, 1954, 6, № 5, 90—94, discuss. 94 (англ.; рез. нем.)

Изложены результаты исследований крахмала (К), растворимого в холодной воде, получаемого путем высушивания картофельного К на вальцевой сушилке без и с прибавлением значительного кол-ва NaOH. При обработке NaOH при pH 8 К связывает ~50% добавленной щелочи. На кол-во щелочи, связанной крахмалом, влияет ее конц-ия, время и т-ра р-ции. Исследованием процесса модификации крахмала на вальцевых сушилках установлено, что в присутствии воздуха и щелочи образуются кислотные группы (глюкуроновой к-ты). Снижение вязкости К объясняется укорочением его цепочек при модификации. Процессы получения набухающего К сопровождаются деполяризацией амилазы и укорочением ее цепочки. См. также РЖХим, 1955, 39129. Н. Б.

45331. О пектине и его свойствах. I. Гаррик (Pectin: its distribution and properties. I. Garrick P.), Chem. Prod., 1954, 17, № 11, 411—414 (англ.)

Номенклатура пектиновых в-в, утвержденная в 1944 г. Американским Хим. об-вом. Краткий обзор развития представлений о составе и строении пектина. Л. С.

45332. Исследование процесса потемнения пектиново-сахаро-кислотных студней. Ливингстон, Пандит, Стейнберг, Феллерс (The discoloration of pectin gels. Livingston C. E., Pandit N., Steinberg M. A., Fellers C. R.), Food Technol., 1955, 9, № 4, 180—184 (англ.)

Потеря естественной окраски земляничных джемов и желе обусловлена деструкцией антоциановых пигментов, побурение же продукта связано с разложением сахаров. На специально приготовленных моделях сахаро-кислотно-пектиновых студней было изучено влияние на развитие потемнения их следующих факторов: продолжительность и т-ра варки студня, время и т-ра хранения, род применяемого сахара (фруктоза, сахароза, глюкоза), конц-ия и род к-ты (лимонная, виннокаменная, яблочная, сукциновая), присутствие аскорбиновой к-ты, действие газа, находящегося над поверхностью продукта (кислорода, воздуха, азота). Потемнение образцов студня измеряли по показателю оптич. плотности, который определяли при 450 *мμ* с помощью спектрофотометра Колмана, модель 14. Продукты распада сахаров характеризовали по изменениям поглощения в УФ-спектре при 285 *мμ* с помощью спектрофотометра Бекмана, модель DU. Указанные изменения связаны главным образом с образованием 5-гидроксиметил-2-фуральдегида (I). Присутствие I контролировали в нагретом студне хроматографич. методом. Установлено, что повышение т-ры и увеличение времени варки и хранения студня способствуют образованию I и потемнению студня. Изготовление студня на одной лишь фруктозе увеличивает потемнение продукта и накопление I. Применение глюкозы ведет, напротив, к незначительным изменениям поглощения в УФ-спектре и к отсутствию заметного для глаза ухудшения цвета. Сахароза занимает в этом отношении промежуточное положение между фруктозой и глюкозой. Увеличение конц-ии к-ты вызывает усиление потемнения студня и образования I. Действие лимонной, виннокаменной и яблочной к-т в этом смысле является одинаковым. Сукциновая к-та оказывает заметное действие в смысле уменьшения потемнения студня и снижения кол-ва I. Добавление аскорбиновой к-ты ведет к увеличению потемнения и УФ-поглощения в процессе нагревания студня. Присутствие O_2 над поверхностью студня мало влияет на его потемнение и накопление I в процессе варки и хранения. Л. С.

45333. О крахмале багряных водорослей типа флоридей. Киршнинк (Über Florideenstärken. Kirschninck Heinz), Stärke, 1954, 6, № 11, 267—268 (нем.; рез. англ.)

Багряные морские водоросли (типа флоридей), насчитывающие до 110 видов, богаты кислыми сернокислыми эфирами полисахаридов («крахмал флоридей»). Предполагается использование этих водорослей в качестве источника сырья для выработки агара и использование так называемого крахмала багряных водоро-

слей типа флоридей в пищевой и фармацевтич. промышленности. Н. Б.

45334. О крахмале багряных водорослей типа флоридей. Сообщение I. Понятие о продукте. Киршнинк (Über Florideenstärken. 1. Mitteilung. Beitrag zur Substanz und zum Begriff. Kirschninck Heinz), Stärke, 1955, **7**, № 1, 1—5 (нем.; рез. англ.)

Рассмотрены физ.-хим. свойства «крахмала» водорослей типа флоридей, под наименованием которого понимается ряд колл. продуктов, как напр., агар, получаемых из водорослей кипячением их в горячей воде. Приведен список по странам багряных водорослей (типа флоридей), используемых в качестве исходного сырья для получения агара с ботанич. названиями их видов. Изложена биохим. сущность процесса внутримицелярного образования кислотных групп и эфиров полисахаридов («крахмала») и влияние последних на желирующие и вязкостные свойства их р-ров. Н. Б.

45335. Об углеводах кленового сока и сиропа. Портер, Хобан, Уиллитс (Contribution to the carbohydrate chemistry of maple sap and sirup. Porter William L., Hoban Nancy, Willits C. O.), Food Res., 1954, **19**, № 6, 597—602 (англ.)

Исследовался углеводный состав кленового сока для установления причин образования окраски и запаха в процессе получения сиропа. Кленовый сок был собран в стерильных условиях и исследовался не позднее чем через 12 час. Для получения углеводной фракции сок был очищен пропусканием через катионо- и анионообменную колонки, сконцентрирован под вакуумом при т-ре $\leqslant 35°$ до содержания 66,5% сухих в-в. Концентрат использовался для исследования углеводного комплекса. Большая часть сахарозы предварительно была удалена с помощью разделительной угольной колонки, чтобы облегчить выделение и обнаружение других олигосахаридов (I), причем на основании увеличения редуцирующей способности р-ра из разделительной колонки был установлен не получивший объяснения факт гидролиза I в последней. Для выделения фракций сахаров использовались хроматографич. колонки. Хроматограммы на бумаге использовались как для выделения фракций, так и для обнаружения различных сахаров. В методах хроматографии на бумаге применялись следующие р-рители: первичный пропиловый спирт, этилацетат, вода (7 : 1 : 2); первичный бутиловый спирт, пиридин, вода (3 : 1 : 1,5); первичный бутиловый спирт, этиловый спирт, вода (10 : 1 : 2). Для проявления хроматограмм пульверизацией применялись: бензидин+лимонная к-та в бутаноле как основной реактив на все сахара; нафторезорцин+фосфорная к-та в 95%-ном этаноле для открытия кетоз и хлористый трифенилтетразолий как реактив на редуцирующие сахара. Для разделения некоторых сахаров, которые выявлялись при хроматографич. анализе, применялся бумажный ионографич. метод. Для выяснения природы I последние подвергались гидролизу 0,05 н. HCl при комнатной т-ре в течение 1 часа, 1н. HCl при 100° в течение 1 часа и ферментами — инвертазой и инвертазой с мелибиазой. Продукты гидролиза исследовались хроматографич. методом. Исследования показали, что кленовый сок содержит $<0{,}0001\%$ моносахаридов и, кроме сахарозы, содержит по крайней мере еще 5 олигосахаридов. Два из них — трисахариды: рафиноза или родственное ей соединение и глюкозилсахароза. А. К.

45336. Изучение некоторых физических свойств меда. Хелви (Study on some physical properties of honey. Helvey T. C.), Food Res. (Chicago), 1954, **19**, № 3, 282—292 (англ.)

Изучались физ. свойства меда (М) для получения констант, необходимых при технич. расчетах процессов обработки М. Определены: теплоемкость, теплота растворения, теплопроводность М, свойства медового потока (в трубах) и способ определения кристаллов в М. М с 17% воды имел уд. теплоту 0,54 *кал* при 20° с незначительными отклонениями у медов разных типов. Теплота растворения кристаллизовавшегося М была 673 *кал* при 20° на 1 *г*. При разведении в воде 1 *г* М с содержанием 85% сухих в-в до содержания 3% сух. в-в при 20° выделяется 6,5 *кал* тепла. Средняя теплопроводность М салообразной садки $\sim$0,00129 *кал/см.сек. град* и для пчелиного воска 92×10^{-6} *кал/см. сек. град*. Температурный коэфф. уд. теплоемкости М был в среднем $\sim$0,02 *кал* на 1°. Вязкость и тиксотропия играют большую роль в процессах обработки меда. Особенное значение тиксотропия играет в вересковом и меньшее в гречишном. М. Белые и янтарные М имеют низкую тиксотропию, хотя содержат значительные кол-ва колл. в-в. Сферическая форма частиц коллоидов М. и (более вероятно) примыкание к краям и концам последних органич. к-т препятствует образованию структуры геля. Турбулентное течение М считается необходимым при его обработке, чтобы увеличить обмен тепла при конвекции. Предложен способ определения кол-ва кристаллов М по измерению теплоты разведения. Она может быть определена путем добавления к жидкому М в калориметре воды той же, что и М т-ры и измерением повышения т-ры. Приведены две расчетные кривые для жидкого и кристаллизовавшегося М. Зная влажность, теплоту разведения, теплоту растворения и массу М, можно вычислить по приведенным кривым процент кристаллов в М. А. Ф.

45337 Д. Определение аминокислот с помощью ионофореза на фильтровальной бумаге и его применение к продуктам сахарной промышленности. Мюллер (Die Bestimmung von Aminosäuren mit Hilfe der Ionophorese auf Filtrierpapier und ihre Anwendung auf Produkte der Zuckerfabrikation. Müller Helmuth. Diss. Techn. H. Braunschweig, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 19, 1589 (нем.)

45338 Д. Физико-химическое изучение накипеобразования и меры борьбы с ним на сахарных заводах Киргизии. Белова О. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Новочеркас. политехн. ин-т, Новочеркасск, 1954

45339 Д. Исследования в области нейтрализации и очистки сиропов сернокислотного способа производства патоки. Сидорова Е. К. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти М., 1955

45340 Д. Превращения углеводов в процессе кислотного гидролиза крахмала. Смирнов В. А. Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1956

45341 П. Процесс очистки сахарного сока (Procédé pour l'épuration des jus sucrés) [Aktieselskabet de Danske Sukkerfabrikker]. Франц. пат. 1034380, 22.07.53 [Sucrerie Belge, 1954, **73**, № 11—12, 303 (франц.)]

Диффузионный сок в чане с мешалкой или в аппарате непрерывного действия обрабатывают р-ром гашеной извести, содержащим 0,05 *г* CaO/100 *мл*, до щелочности 0,02—0,03 *г* CaO/100 *мл*. В данном случае может быть использована пена, образующаяся на дальнейших стадиях очистки сока. Затем сок подогревают и направляют на первую обработку CO_2, которая осуществляется в два этапа. На 1-м этапе к соку добавляют дополнительное кол-во извести с пеной (если последняя не была добавлена во время предварительной обработки для стабилизации), обрабатывают в соответствующем аппа-

рате CO_2, до щелочности 0,08 *г* CaO/100 *мл* и декантируют. К декантированному и пропущенному через фильтр непрерывного действия соку еще добавляют некоторое кол-во извести и снова подвергают обработке CO_2 (2-й этап). После очередного декантирования сок направляют на вторую обработку CO_2 до щелочности 0,02 *г* CaO/100 *мл*; в отдельных случаях сок со 2-го этапа может быть непосредственно направлен на вторичную обработку CO_2, минуя декантацию. Пена, используемая в качестве источника $CaCO_3$ при стабилизации и в процессе карбонизации на 1-м этапе, образуется на 2-м этапе или при второй обработке сока CO_2, или в обоих случаях. Патентуемый способ обеспечивает значительное улучшение очистки сока при одновременном сокращении расхода извести. В. Г.

45342 П. Фильтрация сахарных сиропов. Уиккенден (Filtering of solutions such as sugar syrups. Wickenden Leonhard). Канад. пат. 508962, 11.01.55

Способ очистки сахарных сиропов отличается тем, что до обесцвечивания активированным углем сиропы (в том числе и низкодоброкачественные аффинационные оттеки с плотностью $\geqslant 50°$ Bè) самотеком фильтруют для удаления взвешенных и красящих в-в, через слой гранулированных частиц кокса, на наружную поверхность которых нанесено покрытие из необожженного кизельгура. Частицы кокса должны проходить через сито в 10 меш и задерживаться на сите в 60 меш. Г. Б.

45343 П. Способ и устройство для изготовления брусков, плиток или кубиков сахара с помощью вибрационного пресса. Ланген (Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von Zuckerstreifen -platten oder -würfeln mittels in Vibration versetzter Preßvorrichtungen. Langen Werner) [Maschinenfabrik Buckau R. Wolf A.-G.]. Пат. ФРГ 923659, 17.02.55 [Z. Zuckerind., 1955, 5, № 4, 200 (нем.)]

Способ изготовления брусков, плиток или кубиков сахара с помощью вибрационного устройства для прессования сахарной массы, отличается тем, что: 1) штамп пресса посредством электромагнита переменного тока приводится в движение в направлении прессования, а по достижении относительно небольшого давления, кроме того, вибрирует в направлении оси штампа; 2) штамп пресса, во время наполнения прессформы и (или) во время самого процесса прессования под действием особого вибратора вибрирует в направлении, перпендикулярном к оси штампа. Устройство пресса с вращающимся столом отличается тем, что сердечник электромагнита, движущийся вдоль соленоида, неподвижно укрепленного в станине пресса, в рабочем состоянии посредством диамагнитного песта связан с проходящим через вращающийся стол штампом пресса, в состоянии же покоя опирается на диамагнитное основание. Между крышкой прессформы и ее упором проложена эластичная (напр., резиновая) прокладка, смягчающая продольную вибрацию, и такие же прокладки проложены между боковыми стенками прессформы и их упорами для смягчения поперечной вибрации. Л. Ш.

45344 П. Кристаллы лактозы (Lactose crystals) [N. V. Lijempf]. Австрал. пат. 163326, 30.06.55

Патентуется процесс получения кристаллов лактозы из р-ров путем выпаривания, охлаждения и кристаллизации, который отличается тем, что при охлаждении р-ра кристаллизация предотвращается. Чрезвычайно мелкие кристаллы лактозы образуются в охлажденной свободной от кристаллов массе при ее перемешивании. Н. Б.

45345 П. Приготовление солей щелочных металлов глюкуроновой кислоты из ее лактона. Хач, Бенджамин (Preparation of alkali metal salts of glucuronic acid from glucuronolactone. Hach William, Benjamin Donald G.) [Corn Products Refining Co.]. Пат. США 2681352, 15.06.54

Процесс получения солей щел. металлов глюкуроновой к-ты заключается в одновременном смешивании глюкуроновой к-ты и водн. р-ров гидроокиси щел. металлов с последующим выделением солей. Т-ра р-ции $\leqslant 55°$. Отношение глюуронлактона к гидроокиси щел. металла 1 моль на 0,9—1,0 моля, конц-ия гидроокиси 0,5—2,0 моля в 1 *л*. И. С.

45346 П. Обработка морских водорослей для повышения прочности студня агар-агара. Усияма, Койке (Treatment to purify and increase the jellying strength of agar-agar in sea algae. Ushiyama Seiichi, Koike Hisayoshi). Япон. пат. 2286, 22.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 11, 6619 (англ.)]

100 *г* водорослей (*Gracilaria*) настаивают 40 мин. с 300 *мл* воды, содержащей 15 *г* $NaOH$, затем промывают. Остаток нагревают влажным паром 3 часа при 90°, промывают водой и сушат до получения 60 *г* продукта. 3 *г* этого продукта, растворенные в 200 *мл* воды, после доведения pH до 5,5 уксусной к-той, дают агар-агар с прочностью студня 830 *г/м*^{2}. Н. Б.

45347 П. Способ переработки воды от замочки. Кой, Снайдер (Method of treating steep liquor. Kooi Earl R. Snyder Edward C.). [Corn Products Refining Co.] Пат. США 2712516, 05.07.55

Воду от замочки кукурузы и зерен сорго подвергают молочнокислому брожению, после чего доводят pH смеси с помощью H_2SO_4 до $\geqslant 2$, экстрагируют молочную к-ту бутанолом, доводят pH замочной жидкости гидроокисью щел.-зем. металла до 5,5—7,5, обрабатывают ее в автоклаве при давлении пара 0,7 —1,4 *ат*, отделяют твердый осадок и высушивают жидкую фазу. Я. К.

45348 П. Метод прямого гидрирования крахмала и других углеводов. Натта, Беати (Verfahren zum direkten Hydrieren von Stärke und anderen Kohlehydraten. Natta Giulio, Beati Enrico) [Deutsche Gold- und Silber Scheidenstalt vormals Roessler], Пат. ФРГ 892590, 8.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2269 (нем.)]

Гидрирование производится в присутствии гидрирующих катализаторов при помощи разб. р-ра H_3PO_4 при повышенной т-ре и высоком давлении. Картофельный крахмал смешивается с 3-кратным кол-вом воды, после прибавки 1%-ного р-ра H_3PO_4 нагревается до 170° и обрабатывается H_2 под давл. 200 *ат*. В качестве катализатора применяется Ni на кизельгуре. В результате гидрирования крахмала после нейтр-ции получаются глицерин или гликоль. Оба эти продукта гидрирования крахмала совместно могут быть получены, когда крахмал обрабатывается H_3PO_4 при 150—170° и после нейтр-ции гидрируется при 200—230°. Н. Б.

См. также: 43259, 43260, 43267, 43268, 43271, 43272, 43340—43342, 43379, 43391, 43444, 44159, 44733, 45806; 13170Бх, 13175Бх, 14006 Бх, 14054Бх, 14105Бх

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

45349. Состояние бродильной промышленности в 1953—1954 гг.— (1953· 4年に於ける醱酵工業の概況), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment Assoc., 1955, **13**, № 1, 13—37 (япон.)

Обзор. Библ. 591 назв. А. П.

45350. Борьба с пенообразованием в дрожжевом производстве. Власова Т. П., Науч. зап. Львовск. торгово-эконом. ин-та, 1954, № 1, 206—215

В целях более полного использования производственной емкости чанов и беспрепятственного продувания воздуха для интенсивного размножения дрожжей

найден новый способ борьбы с пеной путем предварительной очистки сырья (кормовой патоки) от пенообразователей адсорбентом бентонитом, добываемым в Закарпатской области УССР, главным компонентом которого является монтмориллонит ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$). Установлены оптимальные условия адсорбции бентонитом коллоидов патоки (термич. обработка бентонита и pH патоки после очистки ее бентонитом $> 6,2$ ухудшают его адсорбционную способность; нагревание р-ров патоки от 20° до т-ры кипения практически не влияет на адсорбцию; кол-во коллоидов, цветность и пенообразовательная способность патоки понижаются от кол-ва вводимого бентонита). Найден метод регенерации бентонита путем обработки его 0,5%-ным р-ром щелочи в течение 15 мин. для пептизации коллоидов. Предложенный метод освобождает дрожжевое произ-во от расхода олеиновой к-ты на пеногашение, способствует увеличению выхода дрожжей более, чем на 8%. В. Г.

45351. Осмотр предприятия фирмы «Dumont de Chassart». Эрвинк (Visite des etabilissements Dumont de Chassart. Ervinck M.), Rev. Soc. roy. belge ingrs et industriels, 1954, № 7—8, 326—329 (франц.)

Описание крупного бельгийского з-да по произ-ву спирта из зерна и патоки, а также других побочных продуктов спиртового произ-ва (в том числе дрожжей, уксуса и т. д.). И. С.

45352. Получение спирта из диспергированного крахмалистого сырья. Липатов С. М., Шульман М. С., Светник Р. Ю., Тр. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 5, 16—32

Изучено механич. диспергирование крахмала картофеля и различных злаков (ячменя, овса) для изменения существующей технологии получения спирта. Диспергирование крахмалистого сырья производили в сухом состоянии на шаровой мельнице и в присутствии дисперсионной среды (воды) на колл. мельнице мокрого помола. Изменения в структуре крахмала обнаруживали по изменению вязкости в вискозиметре Оствальда при 25°. Определяли выход спирта при сбраживании диспергированных злаков. Исследования показали, что механич. диспергирование приводит к разрушению кристаллитов крахмала и образованию аморфной структуры. Найдены оптимальные условия диспергирования крахмала и крахмалистого сырья (ячменя и овса). Производственными опытами, проведенными на Московском опытном з-де, установлено что выход спирта из диспергированных необрушенных злаков (ячменя и овса) превышает плановый выход на 4—7%. Дана принципиальная технологич. схема получения спирта из диспергированного крахмального сырья. В. Г.

45353. Непрерывное разваривание сырья в спиртовом призводстве. Фремель В. Б., Тр. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 5, 3—15

Изучался режим непрерывного разваривания сырья в отношении динамики набухания цельного и дробленого зерна, т-ры клейстеризации крахмала различных культур, влияния т-ры, дительности разваривания, тонкости помола на выход спирта. Проведено испытание аппарата для непрерывного разваривания сырья. Найдено, что набухание цельного зерна идет значительно медленнее, чем дробленого. Для разрушения структуры зерна или клубня картофеля, требующего высокой т-ры варки, следует применять механич. измельчение сырья до подваривания (набухания) и после него. При достаточном измельчении сырья разваривание можно производить при 100° с повышенным выходом спирта, хотя потери с нерастворимым крахмалом при этом увеличиваются. Нагрев измельченного сырья до 120° снижает потери с нерастворимым крахмалом, но повышает потери сахара в процессе варки. Т-ра клейстеризации крахмала в муке и крупке ниже т-ры клейстеризации чистых крахмалов тех же культур. Основными принципами конструкции непрерывного разварника должны быть: а) автоматич. дозировка сырья и воды, б) использование пара низкого потенциала для предварительного нагревания сырья, в) разваривание при постоянном и энергичном перемешивании, г) наибольшее число секций в разварнике, д) возможно более низкая т-ра разваривания. В. Г.

45354. Определение содержания спирта в бражках погружным рефрактометром. Фертман Г. И., Каллер И. Б., Тр. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 5, 162—175

Изучались 2 метода определения спирта в бражках из картофеля и зерна погружным рефрактометром ИРФ-1 отечественного произ-ва: 1) рефрактометрирование отгона пробы фильтрата бражки, 2) косвенное ареометрически-рефрактометрич. определение, в котором на основании плотности фильтрата бражки и показателя преломления находят содержание спирта и истинный отброд. Для 1 метода составлена таблица пересчета показаний рефрактометра на содержание спирта в бражке при 20°. Для 2 метода до расчета рабочих таблиц можно пользоваться существующей таблицей к сахарному рефрактометру, переходя от делений шкалы к показателю преломления по спец. таблице. Установлено, что более точные результаты получаются при рефрактометрировании отгона, но этим методом трудно пользоваться в условиях заводского контроля. Ареометрически-рефрактометрич. метод, обладая меньшей точностью, более удобен для анализа бражек в заводских лабораториях. В. Г.

45355. Применение метода определения качества солода в спиртовой промышленности. Климовский Д. Н., Родзевич В. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 5, 106—113

Проведены проверка качества солода по кол-ву содержащихся ферментов и определение расхода последних на осахаривание в ~ 300 лабораториях спиртовых з-дов. По методу ВНИИСП изучались амилолитич. способность (АС), характеризующая содержание α- и β-амилаз, и декстринолитич. способность (ДС), показывающая содержание в солоде фермента декстриназы. Установлено, что по АС наиболее часто встречаются следующие показатели: для ячменного солода 3—5, овсяного 2—4, просяного 1—3, ржаного 4—5; по ДС для ячменного 10—30, овсяного 30—40, просяного 60—80 ржаного 20—40. На основе статистич. обработки материалов предложены нормы качества солодов для оценки «отлично», «хорошо», «удовлетворительно». При учете качества солодов выявлено общее кол-во ферментов, поступающих в произ-во для осахаривания крахмалистого сырья, и подтверждена ранее предложенная норма расхода ферментов на осахривание 1 *т* крахмала 700 ед. АС и 5000—6000 ед. ДС. В. Г.

45356. Поляриметрический метод определения содержания крахмала в пшенице с применением хлористого кальция. Рухлядева А. П., Грачева И. М., Светник Р. Ю., Тр. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 5, 114—150

Применяемый в контроле спиртового произ-ва поляриметрич. метод определения сбраживаемых в-в Эверса дает значительные отклонения при анализе, так как коэфф. пересчета для крахмала не учитывает несбраживаемых оптич. активных в-в зерна; на данные определения влияют также всегда присутствующие сбраживаемые сахара, имеющие уд. угол вращения, значительно отличающийся от угла вращения крахмала. В работе уточнен и модифицирован метод определения крахмалистости с применением $CaCl_2$ в качестве р-рителя крахмала, в результате чего выработана инструкция для определения крахмала в пшенице в заводских условиях: к 2 *г* пшеничной муки приливают 5 *мл* воды

и после размешивания добавляют 60 *мл* насыщ. р-ра $CaCl_2$ и 2 *мл* 1,6%-ного р-ра CH_3COOH. Содержимое колбы кипятят 15 мин., переносят в мерную колбу на 100 *мл*, добавляют 1 *мл* 30%-ного р-ра $ZnSO_4$ и 1 *мл* 15%-ного р-ра $K_4Fe(CN)_6$ для осветления, доводят до метки, фильтруют и поляризуют в трубке на 200 *мл*. Данные хорошо согласуются с результатами контрольного метода, в качестве которого была применена бродильная проба. В. Г.

45357. Ускоренный метод определения несброженных сахаров в бражках. Рухлядева А. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 5, 151—161

Для заводского контроля потерь крахмала на отдельных станциях спиртового произ-ва предложен ускоренный микрохим. метод определения сахаров (мальтозы и глюкозы) в бражках. Метод является модификацией колич. определения глюкозы в крови (Любин Б. О., Шулятикова А. Я., Архив биологич. наук, 1935, **38**, № 2) непосредственным титрованием медногщел. р-ра испытуемым сахарным р-ром в присутствии $K_4Fe(CN)_6$ и при индикаторе метиленовом синем. Установлено, что сахара можно определять предложенным методом без предварительного удаления спирта из бражки и осветления р-ров, эти операции не отражаются на точности анализов. Рекомендовано проводить ускоренный гидролиз углеводов 15%-ным р-ром H_2SO_4, обеспечивающим полное расщепление их до глюкозы в течение 5 мин. В. Г.

45358. Определение фурфурола полярографическим методом в этиловом спирте и сахарной свекле. Поляченко М. М., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1954, № 14, 121—126

При определении фурфорола (**I**) в спирте фоном служит 0,1 *M* р-р NH_4Cl. Соотношение последнего и спирта, содержащего **I**, таково, что конц-ия **I** в смеси перед полярографированием должна быть 0,04—0,20 *мг/мл*. Перед снятием полярограммы 10 мин. продувают H_2. Полярографирование ведут при 20° и полученные результаты сравнивают с градуировочной кривой, снятой при чувствительности гальванометра $^1/_{100}$. Характеристика капилляра $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1{,}8$ $мг^{2/3} \cdot сек^{-1/2}$, где m — кол-во Hg, вытекающей за секунду (2 $мг \cdot сек^{-1}$); t — период капания Hg в секунду (1,8 *сек*). При наличии капилляра с другой характеристикой найденное значение диффузионного тока умножают на $m_1^{2/3} \cdot t_1^{1/6}$ и делят на $m_2^{2/3} \cdot t_2^{1/6}$, где индекс «1» относится к новому капилляру, а индекс «2» — к тому, при котором составляли градуировочную кривую. В пределах исследованных конц-ий потенциал электровосстановления **I** постоянен и равен 0,96 *в*. Конц-ия **I** прямо пропорциональна высоте полярографич. волны. Для определения пектиновых в-в в свекле навеску обрабатывают 12%-ным р-ром HCl и отгоняют **I**, доводя отгон до объема 400 *мл* путем добавления 12%-ного р-ра HCl. Отбирают 5, 10 или 15 *мл* отгона, нейтрализуют конц. NH_4OH с метилоранжем, доводят дистилл. водой до 25 *мл*, продувают 10 мин. H_2 и снимают полярограмму при чувствительности гальванометра 1/100. По высоте полярографич. кривой определяют, какому кол-ву **I** она соответствует по Br-методу и умножают результат на 1,6. Учитывая конечную конц-ию р-ра **I**, степень разбавления и первоначальный объем отгона, рассчитывают кол-во **I** в навеске свеклы, а умножив его на 3,7 получают содержание пектиновых в-в. М. П.

45359. Осветление растворов, окрашенных меланоидиновыми веществами. Забродский А. Г., Витковский В. А., Кордюкова Н. С., Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 2, 178—183

Изучалась способность известных коагулянтов биологич. р-ров осветлять сахарные р-ры и бражки, окрашенные меланоидиновыми в-вами, с учетом колич. выражения эффекта осветления и определения изменения редуцирующей способности р-ров в результате осаждения коллоидов и разрушения красящих в-в. Опыты производились на меланоидиновом р-ре, для приготовления которого 4 ч. глюкозы и 1 ч. гликокола нагревали с 2,5 ч. воды при 140, 120 и 100°. После разбавления и фильтрования спектрофотометром определяли проницаемость р-ра, полученные значения выражали в процентах к проницаемости воды, принятой за 100. Затем к р-ру добавляли коагулянты, фильтровали и определяли редуцирующие в-ва по Бертрану. Показано, что применяемые в спиртовой пром-сти осветлители не оказывают заметного влияния на восстановительную способность сахаров. Исключением является $Pb(NO_3)_2$, в случае неудаления избытка которого происходит убыль инвертного сахара, тогда как глюкоза и мальтоза определяются полностью. Наилучший эффект осветления р-ров, окрашенных меланоидиновыми и гуминовыми в-вами, достигается при добавлении $ZnSO_4$ с $K_4Fe(CN)_6$ и $Pb(NO_3)_2$ с NaOH. В. Г.

45360. К теории и практике определения спирта. Хеселер (Zur Theorie und Prixis der Alkoholbestimmung. Haeseler), Branntweinwirtschaft, 1955, **77**, № 11, 197—200 (нем.)

Определение спирта в р-рах производится в большинстве случаев путем перегонки, при которой не весь спирт отгоняется, что служит источником ошибок при анализе. Приведены таблицы из статьи Рокитанского, Форамитти и Шадена (РЖХим, 1955, 49247) для корректирования этих ошибок. И. Б.

45361. Специальные дифференциальные манометры для пьезометрических плотномеров. Глыбин И. П., Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 2, 115—122

Для осуществления автоматич. контроля и регулирования плотности жидких продуктов и полупродуктов в непрерывной схеме переработки патоки на спирт изучена возможность применения пьезометрич. метода для измерения плотности, основанного на измерении перепада гидростатического давления, пропорционального плотности. Разработан ряд спец. дифференциальных манометров удобных в эксплуатации, простых по конструкции и обеспечивающих необходимую точность измерения. Разработан метод расчета автоматич. компенсации балластного перепада давления и температурных изменений плотности рабочей жидкости дифманометра. Установлено, что дифманометры с компенсацией балластного перепада давления и температурных влияний можно использовать не только в качестве измерителей перепада давлений для пьезометрич. плотномеров, но и в тех случаях, когда требуется точное измерение изменяющейся части общего перепада давления, являющегося определяющим моментом всего процесса, напр. для измерения расхода жидкостей, газов и пара дроссельными устройствами, вакуума, давления и т. п. В. Г.

45362. О качестве водки. Коштял (Výroba vodky s hlediska jakosti. Košťal J.), Kvasný průmysl., 1955, **1**, № 6, 134—135 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Описан технологич. процесс произ-ва водки в СССР и Польше. Приведены стандарты на спирт, применяемые для произ-ва водки, и качеств. показатели различных сортов водки в СССР. Полученная в Чехословакии водка опытного произ-ва из спирта, по качеству соответствующего советскому стандарту, с фильтрацией ее через активированный уголь, по запаху и вкусу мало отличалась от водки, полученной в аналогичных условиях без фильтрации через активированный уголь. Е. Ш.

45363. Потери спирта с углекислотой при брожении. Фремель В. Б., Рухлядева А. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 5, 48—58

Переработан метод определения спирта в выделяющихся при брожении газах. Предложены новые конструкции поглотителей, уточнена методика колич. определения спирта в CO_2 брожения оксидиметрич. способом и путем ацетилирования. Проведены опыты по установлению потерь спирта с CO_2 в зависимости от т-ры, давления в бродильном сосуде и содержания спирта в бражке. Установлено, что при изменении крепости бражки с 3,5 до 7,7% содержание спирта в CO_2 увеличивается с 0,464 до 0,981%, т. е. прямо пропорционально крепости бражки. При увеличении т-ры брожения с 20 до 30° (крепость бражки 5,3—5,4%) потери спирта с CO_2 возрастают с 0,22 до 0,66%. При снижении давления в бродильном чане на 8—9 *мм* рт. ст. потери спирта в CO_2 возрастают от 0,59 до 1,33%. В. Г.

45364. Коллоидная стойкость пива и методы, применяемые для ее определения. Хейер (Die kolloide Stabilisierung des Bieres und die anzuwendenden Untersuchungsmethoden zu deren Bestimmung. Heyer W.), Brauwelt, 1953, № 101/102, Beilage Brauwissenschaft, № 12, 207—216 (нем.; рез. англ.)

Причиной помутнения пива является выпадение белково-дубильных соединений, ставших нерастворимыми под влиянием окисления. Кислород является главной, если не единственной причиной различных явлений, снижающих стойкость пива. Предлагается эмпирическая ф-ла определения стойкости пива по величинам окислительно-восстановительного потенциала, pH и окислительно-восстановительной емкости пива. Проведены опыты стабилизации пива ферментативным препаратом кристалазой, расщепляющим белковые в-ва. Установлено, что добавления 8 *г* кристалазы и 6 *г* аскорбиновой к-ты на 1 *гл* пива совершенно достаточно, чтобы получить высокую стойкость. Н. Л.

45365. Исследования по определению коллоидной стабильности пива. Шмид, Хубер (Untersuchungen zur Bestimmung der kolloiden Stabilität des Bieres. Schmied O., Huber F.), Mitt. Versuchsstation Gärungsgew., 1954, **8**, № 5/6, 79—82(нем.)

Биологическая стойкость пива, предназначенного для длительного хранения и на экспорт, достигается пастеризацией, но в таком пиве могут появится небиологич. помутнения. Они могут быть разделены на две группы: 1. Помутнения, зависящие от технологич. процесса и появляющиеся даже при весьма тщательной работе (крахмально-декстриновое, металлич., помутнение, вызываемое смолами хмеля); 2. Чисто белковые, белково-дубильные (коллоидно-окислительное), металло-белковые помутнения. Колл. помутнения связаны со степенью расщепления белковых в-в сусла. Быстрее приводят к помутнению высокомолекулярные белки. Все в-ва, осаждающие высокомолекулярные белки (таннины) или расщепляющие их (протеолитич. ферменты), повышают колл. стойкость пива, но отрицательно действуют на пенообразование. Рассматриваются причины и мероприятия по предотвращению появления помутнений. Кислород играет важную роль в появлении помутнений всех видов и необходимо следить за содержанием воздуха в пиве. Восстанавливающие в-ва повышают стабильность пива. Предлагается метод определения возможности помутнения пива. Пиво после измерения прозрачности нефелометром встряхивается 48 час. при 40°, затем помещается в тающий лед на 3 часа. Эти операции повторяются дважды, после каждой производится измерение степени мутности нефелометром. Метод дает хорошо воспроизводимые результаты, и может быть использован для оценки мероприятий по повышению небиологич. стойкосги пива. Н. Л.

45366. Сравнительные исследования коллоидной и биологической стойкости пива, профильтрованного через фильтрмассу, пластинчатый и кизельгуровый фильтры. Клебер (Vergleichende Untersuchungen über die kolloide und biologische Stabilität von Masse-, Schichten-und Kieselgur-filtrierten Bieren. Kleber W.), Brauwissenschaft, 1953, № 11, 187—193 (нем.)

Изучалось качество и стойкость пива, отфильтрованного через кизельгур различных марок, пластины и фильтрмассу. В профильтрованном пиве определялась степень мутности, цветность, коагулируемый азот, предел осаждения сульфатаммонием, помутнение при охлаждении, горькие в-ва хмеля, содержание дрожжевых клеток. Установлено, что фильтрация через кизельгур дает положительные результаты только при тщательном подборе марки кизельгура в соответствии со свойствами фильтруемого пива, при этом необходимо смешивать грубый и тонкий кизельгур. При фильтрации через кизельгур особенно важно, чтобы пиво поступало на фильтр при 0° и нагрузка на фильтр не превышала 2,5—3 *гл* на 1 $м^2$ фильтрующей поверхности в 1 час, поэтому фильтр должен иметь не менее 20% запасной фильтрующей площади. Н. Л.

45367. Методы определения белковой стойкости пива. Зильберейзен (Die Methoden zur Bestimmung der Eiweißstabilität des Bieres. Silbereisen K.), Wiss. Beilage Brauerei, 1953, **6**, № 4, 37—41 (нем.)

Имеется два рода белковых помутнений — обратимое, появляющееся при охлаждении и исчезающее при нагревании, и помутнения необратимые, наступающие под действием металлов, кислорода воздуха, встряхивания, света. Стойкость при охлаждении по методу Хельма определяют выдерживанием пива в ледяной воде в течение 48 час. после чего помещают пробы охлажденного и неохлажденного пива в компаратор, добавляя во вторую пробу суспензию сульфата бария до получения одинаковой степени мутности. Для ускорения помутнения пиво помещают попеременно то в холод, то в тепло; по методу Хельма пиво выдерживают пять суток при 50°, а затем помещают в тающий лед, повторяя это, пока пиво не достигнет 100 ед. мутности. Единица — капля суспензии сульфата бария на 10 *мл* пива, умноженная на 10. Естественная стойкость пива в восемь раз больше, чем получаемая по этому методу. Предел осаждения сульфатаммонием определяется путем добавления возрастающих кол-в насыщ. при 20° р-ра в ряд колбочек, содержащих по 10 *мл* пива. Через 15 мин. отмечают при каком кол-ве *мл* добавления наступило помутнение и это число пересчитывают на 100 *мл* пива. В пиве и р-ре должно быть точно 20°. Во всех методах заблаговременного определения стойкости требуется определять окислительно-восстановительное состояние пива. Н. Л.

45368. К статье Вельхёнера «Пастеризация пива воздухом». Ферман. — Ответ Вельхенер (Die Luftpasteurisation von Bier. Zu dem Aufsatz von Dr. H. J. Wellhoener Fehrmann Karl. Erwiderung von Welhoener H. J.), Brauwelt, 1955, **B95**, № 1/2, 2—6 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 27582. И. Б.

45369. Изучение сахаразы в пивоваренном ячмене. Нольте, Кирхдорфер (Zur Kenntnis der Saccharase in Braugersten. Nolte Helmut, Kirchdorfer Anton M.), Brauwissenschaft, 1954, № 8, 161—164 (нем.; рез. англ.)

Сахараза экстрагировалась 20%-ным р-ром глицерина из замоченного ячменя или зеленого солода, растертого с песком. Активность ее определялась по расщеплению сахарозы. Установлено, что оптимум pH сахаразы лежит между pH 4,60—4,80. В непроросшем зерне этот фермент находится в неактивном состоянии, активность его непрерывно нарастает со второго дня

проращивания. У трех сортов пивоваренного ячменя одно и то же удобрение дает различную активность сахаразы (сортовой признак). Возрастающая доза азота при равном РК имеет следствием повышение содержания сахарозы, только РК снижает величины активности фермента. Н. Л.

45370. **Освобождение энергии прорастания ячменя. Урьон, Шапон** (Releasing barley germination energy. Urion E., Chapon L.), Amer. Brewer, 1955, **88**, № 3, 41—47, 84—85 (англ.)

Описаны опыты по определению прорастаемости ячменя с законченным и незаконченным периодом покоя, целых зерен и с удаленной оболочкой. Ячмень, прошедший период послеуборочного дозревания, проращивали в медленном и быстром токе N, в атмосфере с пониженным содержанием O_2, под давлением и при разряжении, после слабой интоксикации синильной к-той, при повышенной т-ре (33—39°). Найдено, что мякинная оболочка во всех случаях задерживает прорастание зерен вследствие ограничения доступа O_2 к зародышу. Оболочка в малой степени задерживает прорастание ячменя, прошедшего послеуборочное дозревание, но сильно препятствует прорастанию невылежавшегося ячменя. Отрицательное действие оболочки сильно сказывается при ненормальных условиях проращивания, когда потребность семян в O_2 повышена, или когда в результате неправильного хранения в них накопились продукты обмена в-в. С. С.

45371. **Хозяйство цеха выдержки пивоваренного завода. Части I, II. Беркиншоу** (Brewery cellar management-part I, II. Burkinshaw H.), Brewers Guardian, 1954, **83**, № 11, 51—61; № 12, 27—36 (англ.)

Изложение двух лекций по организации работ в цехе выдержки.

Часть I. Мероприятия по поддержанию надлежащей освещенности, т-ры и бактериологич. чистоты. Способы учета пива, находящегося в посуде разной емкости и назначения, для выявления необходимого наличия. Описание аппаратуры разных систем для наполнения бочек для продажи пива.

Часть II. Обработка пива после разлива: добавка хмелевого экстракта, разведенного, согласно инструкции, в 90%-ном спирте, или сухого хмеля; применение в качестве консервирующего средства SO_2, описание приготовления и добавления наполнителей (р-ров разного рода сахаров, карамели и т. п.) и средства для оклейки. Практика доставки пива потребителям. И. Б.

45372. **Углекислота как отход пивоваренного производства. Хуммель** (Kysličnik uhličitý jako pivovarský odpadni produkt. Hummel J.), Kvasný prumysl, 1955, **1**, № 4, 82—83 (чеш.; рез. русс., нем.)

Частичным улавливанием CO_2 при брожении пива можно получить с 1 *гл* 12° пива 1,2—1,5 *кг* CO_2. Кратковременное улавливание CO_2 с соблюдением низкого давления (70 *мм* вод. ст.) в бродильных чанах не сказывается на качестве пива. Очищ. и хранимый под давл. 7—10 *ат* CO_2 можно использовать в произ-ве в качестве антиокислителя. Описан технологич. процесс и оборудование, применяемое при улавливании CO_2. Е. Ш.

45373. **Факторы, влияющие на величину pH пива. Берджер, Гленистер, Беккер** (Factors affecting the pH of beer. Burger Martin, Glenister Paul R., Becker Kurt), Brewers Digest, 1953, **28**, № 6, 43—50 (англ.)

Основным фактором для получения пива с низким pH является обработка воды, применяемой для затирания. Карбонатная вода, имеющая pH 7,8, давала сусло и пиво с самым высоким значением pH. Дистилл. вода и водопроводная вода, подкисленная H_2SO_4 до pH 6,0, давали сусло с благоприятным значением pH. Наиболее низкое значение pH было получено при подкислении водопроводной воды до pH 6,0 и добавлении гипса. На величину pH оказывает влияние раса дрожжей, т-ра затирания, добавление несоложеных материалов и др. Одноосновные фосфаты солода создают кислотность сусла и являются питательными в-вами для дрожжей. Добавление несоложеных материалов понижает величину pH. Затирание при 60° дает более низкую конечную величину pH, чем затирание при 38—48°, когда протеолиз протекает в направлении распада белковых в-в до аминокислот. Л. Ш.

45374. **Короткие палочки как инфекция в пиве. Гофман** (Kurzstäbchen als Infektionsorganismen im Bier. Hoffmann Ursula), Brauwissenschaft, 1954, № 11, 234—238 (нем.; рез. англ.)

Наряду с пивной сарциной и молочно-кислыми палочками в пиве в качестве вредителей наблюдаются короткие палочки. Эти палочки, повидимому, относятся не к одному виду, а к ряду дифференцированных штаммов, и среди них имеется исключительно опасный *Achromobacter anaerobium*, который может вызывать в пиве уже через 2 дня его роста сильное помутнение и очень плохой вкус. Необходим более серьезный контроль за микрофлорой пива, имеющей вид коротких палочек. Л. С.

45375. **О новых методах обнаружения *B. coli* в пиве. Гальперин** (In lagatură cu noile metode de determinare a bacilului coli in bere. Calperini L.), Standardizarea, 1954, **6**, № 3, 20 (рум.; рез. русс.)

Краткое изложение новых методов анализа пива при помощи фильтров с мембранами. Н. П.

45376. **Брожение при низких температурах. Жендовская, Жендовский** (Zagadnienie fermentacji win w niskich temperaturach. Rzędowska H., Rzędowski W.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 1, 9—12 (польск.)

Брожение при низких т-рах проводится с криофильными дрожжами, способными сбраживать сахар даже при 5°. Процесс проходит в 5 недель. Брожение можно вести при т-ре $\sim 10°$, не регулируя т-ру; Сслером разработан метод брожения с приспособлениями для регулирования т-ры. Для охлаждения вина применяют холодильные установки закрытого типа. При этом способе качество вина повышается, крепость увеличивается, вино частично стерилизуется и хорошо осветляется. Изложены перспективы развития в Польше произ-ва вин по указанному методу для Польши. Л. Б.

45377. **Опыты по внедрению брожения при низких температурах в промышленность. Жендовский, Жендовская** (Badania nad wprowadzeniem do przemysłu fermentacji win w niskich temperaturach. Rzędowski W., Rzędowska H.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 1, 40 (польск.)

Выведены расы криофильных дрожжей для промышленного применения. Исследовалось влияние т-ры на процесс брожения. Дрожжи получены из Швейцарии, из ГДР. Выделены дрожжи криофильные яблочные и виноградные. Предполагается выпуск в полупроизводственном и производственном масштабах выведенных рас криофильных дрожжей. Л. Б.

45378. **Сезонные заметки для винодела. Хиккинботам** (Seasonal vineyard and cellar notes. Hickinbotham Alan R.), Austral. Brew. and Wine J., 1955, **73**, № 7, 18, 22 (англ.)

Описываются метеорологич. условия (средняя т-ра и кол-во осадков) ряда виноградарских районов Австралии за январь — февраль 1955 г. Рассматривается проблема перепроизводства виноградарства и возможности перегонки вина. Продолжается (РЖХим, 1956, 38007,) обсуждение вопроса о роли CO_2 в вине. Явление пересыщения вина CO_2 объясняется образованием H_2CO_3, и за счет образования эмульсии. И. С.

45379. **Применение чистых культур дрожжей при изготовлении вина из гибридов — прямых производителей. Череп И. С.,** Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та, 1955, **6**, 119—122

Для улучшения вин и виноматериалов, изготовляемых из винограда Молдавских гибридов — прямых производителей, изучено влияние различных рас чистых культур винных дрожжей на брожение виноградного сусла. Испытаны 6 рас дрожжей: романешты, прикумская 80/9, пино 14, каберне 5, магарач 7, бордо 20. В качестве контроля брожение проводилось на естественных дрожжах. Вино из гибридов готовилось по белому способу. Результаты хим. анализа и дегустации показали, что лучшие по качеству вина получаются при применении дрожжей расы бордо 20 (средняя дегустационная оценка образцов 7,1—7,7 баллов), каберне 5 (средняя оценка 7,3) и прикумская (средняя оценка 6,9—7,2). Самые низкие по качеству вина давала раса романешты (средняя оценка 6,0—6,4). Вина на естественных дрожжах имели среднюю оценку 6,5—6,8. В. Г.

45380. **К пересмотру технологических инструкций по производству Советского шампанского. Родопуло А. К., Байлук В. В., Бурмистрова А. Г.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1954, № 8, 14—20

45381. **Действие на винные дрожжи дитиокарбаматов, применяемых в качестве фунгицидов и инсектицидов. Пиччи** (Azione dei ditiocarbammati di uso antiparassitario sui lieviti della fermentazione vinaria. Picci G.), Agricoltura ital., 1955, **55**, № 1, 32—36 (итал.)

Дитиокарбаматы в настоящее время применяются в качестве фунгицидов и инсектицидов и обращаются в торговле под разными наименованиями. При прессовании они могут попадать в сусло. В результате исследований найдено, что эти соединения могут угнетать брожение виноградного сусла лишь в относительно больших конц-иях, не встречающихся в практике виноделия. Н. П.

45382. **Антисептики в виноделии. Вербина Н. М.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 8, 8—10

Обзор по применению антисептиков в виноделии с целью предупреждения микробиальных заболеваний вин. Особенно подробно рассматривается SO_2 (необходимые дозы, адаптация дрожжей к SO_2 и т. д.). Библ. 24 назв. И. С.

45383. **Вино «Болгарский пелин». Бакерджиев** (Български пелин. Бакърджиев Никола Хр.), Лозарство и винораство, 1954, **3**, № 5, 309—312 (болг.)

Вино «Болгарский пелин» отличается своеобразным, сладко-горьким вкусом и ароматом. Это апперитив, похожий на вермут, приготовляют из белых, сравнительно толстокожих сортов винограда с добавлением до 10% яблок и айвы, причем перед брожением добавляют полынь (*Arthmisia absynticum*) (не свыше 0,5 *г/л*) и душистые растительные в-ва (корица, гвоздика и др.). Полынное вино не выдерживает длительной перевозки (теряет игристые свойства). По другому способу полынь добавляется в сусло во время брожения, но вино при этом получается худшего качества. З. Б.

45384. **Процессы и изменения при образовании и формировании вина. Тимова** (Процеси и изменения при образуване и формиране на виното. Тимова Люба), Лозарство и винарство, 1955, **4**, № 5, 297—304 (болг.)

Рассматриваются главным образом работы советских авторов по биохимии процессов, происходящих при раздавливании винограда, брожении сусла и выдержке вина. И. С.

45385. **О пектинах виноградного сусла. Гайворонская З. Н.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 8, 12—16

В 26 сортах винограда содержание пектина (по методу Мелитца) колебалось 0,111—2,815 *г/л*, в среднем 2,705 *г/л*, причем в сусле красных сортов пектина наблюдалось больше, чем в белых. При термич. обработке и по мере созревания кол-во пектина увеличивается. Отмечается отсутствие прямой зависимости между мягкостью вина и содержанием пектина в сусле. Обычно наблюдается обратная зависимость. И. С.

45386. **Определение альдегидов в сладких винах и подобных напитках. Марека-Кортес, Кампос-Сальседо** (Le dosage de l'éthanal dans les vins doux et boissons analogués. Mareca Cortes I., Campos Salcedo M. de), Ann. falsific. et fraudes, 1955, **48**, № 563, 479—483 (франц.)

При определении альдегидов обычным методом в присутствии боратного буфера в сладких винах с содержанием сахара $> 30\%$ получаются завышенные результаты из-за понижения pH р-ра до дистилляции и карамелизации сахара с образованием летучих продуктов с функциональной группой — CHO. Рекомендуется перегонку производить под вакуумом (45 *см*), нейтр-цию проводить 1 н. NaOH в присутствии фенолфталеина и добавлять фосфатный буфер с pH 8, состав которого приводится. И. С.

45387. **Усиление окраски красных вин. Печев, Никова** (Повишаване боята на червените вина. Печев К., Никова З.), Лозарство и винарство, 1954, **3**, № 6, 369—374 (болг.)

Для усиления окраски красных вин рекомендуются следующие приемы: выдерживание сусла на мезге 5—8 дней после того, как оно достигнет уд. в. 1 000; обработка сусла SO_2, связывающим красящие и дубильные в-ва, защищая их от окисления; брожение с плавающей «шапкой»; подогревание материала перед брожением; внесение в массу ферментных препаратов, разрушающих кожицу с освобождением красящих в-в; купажирование с сильноокрашенными сортами. З. Б.

45388. **Факторы роста при брожении вина. Георгиев** (За растежните фактори при винената ферментация. Георгиев Ив.), Лозарство и винарство, 1955, **4**, № 5, 305—306 (болг.)

Автор наблюдал ускорение брожения виноградного сусла в присутствии выжимки. Это объясняется повышенным содержанием в ней витамина B_1. Указывается, что если в виноградном соке содержание B_1 0,2—0,5 *мг/л*, то в грозди 0,9 *мг/кг*. Кроме того, рассматривается ускоряющее действие на брожение витамина H (биотина), препаратов из *Aspergillus niger* и *Botrytis cinerea*. И. С.

45389. **О целесообразности замены сернистой кислоты. Кох** (Ist die schweflige Säure zu ersetzen? Koch Julius), Dtsch. Weinbau, 1953, **8**, № 13, 332 (нем.)

Показателями окислительно-восстановительного состояния вина являются окислительно-восстановительный потенциал и время обесцвечивания индикатора (ОИ). Для предохранения вина от окисления при помощи SO_2 содержание свободного газа должно быть равно 15 *мг/л*, величина ОИ при этом равна 100—120 сек. Витамин C сильнее снижает ОИ, чем SO_2, но вкусовое влияние SO_2 лучше. Предполагается, что SO_2 вызывает образование специфически действующих на вкус редуктонов. Поэтому SO_2 нельзя заменить, а целесообразно применять ее в созревшем вине для предохранения его от окисления. Таких же результатов можно достичь инактивированием окислительных ферментов путем быстрого нагрева сусла (в течение 2 мин.) до 68° и охлаждения до исходной т-ры. Л. Ш.

45390. О мышином тоне в вине. Заславский А. С., Садоводство, виноградарство и виноделие, 1955, № 2, 43—44

Мышиный тон в вине образуется за счет в-в, возникающих в результате окислительно-восстановительной р-ции при Н-0,46—0,55 *в*. Он может быть вызван добавлением перикиси водорода, действием пероксидазы, или ферментативной деятельностью некоторых микроорганизмов. Образование этого тона не вызывает заметного изменения состава вина. Для предотвращения его появления необходимо тщательное отделение больного винограда от здорового, микробиологич. чистота оборудования и бочек. Н. Л.

45391. Извлечение продукта центрифугированием отходов. Дохерти, Карл, Нойс (Centrifuges product from waste. Doherty Wm. E. Jr., Carl T. E., Noyes R. G.), Food Engng, 1954, **26**, № 7, 62—63, 181, 182, 185 (англ.)

Предлагают применение центрифуги для извлечения вина из осадка в бродильных чанах. При фильтровании или декантировании потери вина с осадком значительны. Л. М.

45392. Усовершенствованный способ в производстве вина. Фаркаш (Zdokonalený technický postup pri výrobe vína. Farkaš Jan), Vinařství, 1955, **48**, № 1, 12 (словац.)

Рекомендуется применение барабанного вакуум-фильтра для фильтрации виноградного сусла и вина. Приведено описание фильтра. Испытание модели его дало положительные результаты. Вакуум-фильтрация обеспечивает непрерывность процесса, большую производительность, увеличение выхода продукции (на 7—10%), миним. потери и улучшение качества вина. Е. Ш.

45393. Определение крепости вин и коньяков. Фертман Г. И., Виноделие и виноградарство СССР, 1954, № 8, 51—55

45394. Определение аниона серной кислоты в винах после удаления сернистого ангидрида. Дейбнер, Бенар (Étude du dosage de l'ion sulfurique dans les vins après la séparation de l'anhydride sulfureux. Deibner Léonce, Bérnard Pierre), Inds. agric. et aliment., 1954, **71**, № 1, 23—30 (франц.)

Точному определению аниона серной к-ты в вине в виде $BaSO_4$ в остатке после удаления SO_2 из вина дистилляцией мешает применение H_3PO_4. Точность определения зависит также от конц-ии H_2SO_4 и прибавляемой HCl, от способа приливания $BaCl_2$, наличия мешающих определению примесей и других факторов. Предлагается более точный и удобный способ определения аниона H_2SO_4 в остатке вина от дистилляции, основанный на применении H_3PO_4 вместо HCl и нейтр-ции перед осаждением $BaSO_4$. Н. П.

45395. Изучение непрерывно действующего фракционного аппарата для перегонки вина на коньячный спирт. Нушев (Проучване колона за изваряване на вино в конячен спирт с непрекъснато и фракционно действие. Нушев Илия Христов), Лозарство и винарство, 1955, **4**, № 5, 307—309 (болг.)

Предложенный автором аппарат обладает повышенной производительностью непрерывно-действующего и качествомработы простых шарантских аппаратов, что обусловливается предварительным 6-часовым нагреванием вина в подогревателях. Аппарат состоит из 2 виноподогревателей, ректификационной колонны диам. 60 *см*, 2 дефлегматоров и холодильников. Производительность 25—30 *т* вина в сутки. Дана схема аппарата с объяснением принципа действия. И. С.

45396. О концентрации вина холодом. Фланзи (Remarques sur la concentration des vins par le froid. Flanzy M.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1955, **E4**, № 2, 235—237 (франц.)

Согласно многочисленным исследованиям конц-ия вина холодом с последующим его разведением водой до первоначального объема дает продукт пониженного качества, поэтому к подобной конц-ии следует прибегать лишь в случаях крайней необходимости. Рациональнее концентрировать виноградный сок и из него приготовлять вино в местах потребления. Н. П.

45397 К. Бродильная промышленность. Общие сведения. Хыбовский, Пенчак (Przemysł fermentacyjny. Wiadomosci ogólne. Chybowski Z., Pęczak J. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spożywczego, 1954, 41 str., 7 rys., 2 zl. 40 gr). (польск.)

45398 К. Бродильное производство. Т. I. Андеркофлер, Хикки (Industrial fermentations V. I, Chemical Pub. Co., 1954, 565 p., doll. 12) (англ.)

45399 К. Виноделие и переработка плодов и овощей. Учебник по технологии для сельскохозяйственных школ мастеров виноградорства и плодоводства. Лаго, Минарик, Валентович, Филип, Пруха, Штепанек, Виган (Vinařstvi a zpracovani oyoce a zeleniny Učebni text pro vyučováni technologii na zeměd. mistrovských školách oboru vinohradnicko-ovochářského. Laho L., Minárik E., Valentovič Š., Filip J., Průcha J., Stépanek K., Vihan Z. Praha, SZN, 1955, 171 str.) (чеш.)

45400 К. Избранные работы по виноделию. 1925—1955 гг. Герасимов М. А. М., Пищепромиздат, 1955, 380 стр., илл., 14 р.

45401 Д. О влиянии давления углекислого газа на спиртовое брожение. Матцик (Über den Einfluß des Kohlendioxyd-Druckes auf die alkoholische Gärung. Matzik Bernhard.—Diss. T. U., F. f. Landbau, Berlin, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 17, 1236 (нем.)

45402 Д. Новый весовой метод определения глицерина в вине и винных напитках. Гшпан (Eine neue gravimetrische Bestimmungsmethode für Glycerin in Wein und weinähnlichen Getränken. Gspahn Hans. Diss., Naturwiss. F. Würzburg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 1078 (нем.)

45403 П. Процессы одновременного производства дрожжей и спирта. Шнейдер (Processes for the simultaneous production of yeast and spirit. Schneider Karl) [Backhefe G. m. b. H.]. Пат. США 2676137, 20.04.54

Для одновременного получения спирта и дрожжей в мелассу вводят дрожжи и сбраживают ее до образования 4—9° спирта. Дрожжи отделяют и к ним добавляют сульфитный щелок при слабой аэрации и т-ре 12° с постепенным повышением ее до 21°, после чего прибавляют сравнительно большое кол-во мелассы, азота и фосфатов, что совместно с сильной аэрацией способствует высокому выходу дрожжей. И. С.

45404 П. Способ улучшения спиртовых дистиллатов. Мензис, Хендри, Грин (Treatment of alcoholic distillates. Menzies A. J., Hendry N. G. C., Green J.). Англ. пат. 713658, 18.8.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2555 (нем.)]

Улучшение дистиллатов, содержащих спирт: водок, джина, рома и виски,— производится с помощью обработки синтетич. полимерными катионообменниками, содержащими свободные к-ты, кислотные группы (сульфо- или карбоксильные группы или обе вместе). И. Г.

45405 П. Способ и приспособление для перевозки или хранения хмеля. Мейслер (Method and means for shipping or storing hops. Meisler Sidney S.) Пат. США 2674535, 06.04.54

Хмель из одной или нескольких кип прямоугольного сечения прессуют в одну кипу круглого сечения, которую укрепляют в нескольких местах поперечными гибкими стрежнями. Подготовленную кипу помещают в два стальных цилиндра с фланцами вокруг открытых концов, после чего фланцы скрепляют между собой. С. С.

45406 П. Способ изготовления солода. Шпехт (Verfahren zur Herstellung von Malz. Specht Walter) [Walter Specht, Ludwigsstadt (OFr.), Wilhelm Eberhard Schultheis]. Пат. ФРГ 893331, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2725 (нем.)]

Полученный обычным способом из зерновых злаков (предпочтительно из ячменя) зеленый солод в присутствии воды подвергают действию ультразвука мощностью 15—500 *вт* в течение ~ 15—120 мин., непосредственно после этого отделяют от воды и высушивают. В. Г.

45407 П. Способ получения воды для пивоварения посредством ионообмена. Лаут (Verfahren zur gewinnung von Brauwasser durch Ionenaustausch. Lauth Hellmuth) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 894232, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2725 (нем.)]

Получение воды, свободной от Mg, при одновременном устранении карбонатной и сохранении постоянной жесткости ее, достигают применением обменников, несущих H-ион рядом с Ca-ионом, причем используют ионообменник от слабой до средней кислотности, содержащий Ca- и H-ионы. H- и Ca-ионообменники могут быть включены также последовательно. В. Г.

45408 П. Стойкий витаминизированный сидр в виде твердого препарата. Окамото (A stable and solid, vitamized cider. Okamoto Toshio). Япон. пат. 1739, 22.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4726 (англ.)]

Смешивают 4865 *г* лимонной к-ты с витаминами (5 *г* B_1, 5 *г* B_2 и 100 *г* C), сушат при < 30° и получают гранулированный продукт. Зерна покрывают A витаминизированным маслом (25 *г*) и смешивают с зернами, в состав которых входят: 4800 *г* $NaHCO_3$, 100 *г* сахарина, 100 *г* дульцина, 2 *г* краски и 600 *г* воды. Л. М.

45409 П. Зернистый контактный материал для быстрого созревания спиртосодержащих жидкостей (Körniges Kontaktmaterial, insbesondere zum Schnellreifen von alkoholhaltigen Flüssigkeiten) [«Era» Esterator G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 893332, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2725 (нем)]

Патентуется контактный зернистый материал из минералов мелкокристаллич. структуры относительно большой твердости с поперечным диам. 1—3 *мм*. На верхней поверхности зерен, как на телах носителях, фиксируется по меньшей мере один олигодинамически действующий металл. В. Г.

См. также: 42536, 42595, 43815, 43819, 44158; 13245Бх, 13475Бх, 13521Бх, 13523Бх, 13553Бх, 13557Бх, 14100Бх, 14101Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

45410. Обзор работы советских научно-исследовательских институтов пищевой промышленности. Рейнхерц (Kilka uwag o pracy radzieckich instytutów naukowo-badawczych przemyslu spożywczego. Reinhercs Alexander), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 9, 261—264 (польск.)

45411. Международный научный конгресс по вопросам пищевой промышленности и сельскохозяйственного производства. Будапешт 1—3 декабря, 1954. Рутковский (Midzynarodowy naukowy kongres przemyslu rolnego i spozywczego w Budapeszcie. Rutkowski A.), Przem. spozywczy, 1955, **9**, № 3, 117—118 (польск.)

45412. Холодная стерилизация продуктов. Рёйтер (The cold sterilization of foods. Reuter F. H.), Austral. Food Manufact., 1955, **25**, № 3, 30, 32, 34 (англ.)

Краткий обзор проблемы стерилизации пищевых продуктов облучением. И. Г.

45413. Проблема применения химикалий в пищевой промышленности. Толенар, Хартог (Chemicaliën in voedingsmiddelen, een brandend probleem. Tollenaar F. D., Hartog C. den), Voeding, 1955, **16**, № 11, 923—932 (голл.)

45414. Содержание жирных кислот в некоторых пищевых продуктах. Уиллард, Энглерт, Ричардс (Fatty acid contents of certain processed foods. Willard Constance, Englert R. D., Richards L. M.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 4, 131—135 (англ.)

Проведено определение содержания ненасыщ. жирных к-т (I), имеющих важное значение для организма человека, в пищевых продуктах, подвергшихся различной обработке (в сыре, мясных продуктах, гидрогенизированных жирах). Спектрофотометрически определяли I в общем составе жирных к-т, выделенных из жира, а также определяли насыщ. и ненасыщ. компоненты в каждой фракции при дистилляции метиловых эфиров, приготовленных из жира. Установлено, что сравнительно жесткая обработка жира путем дистилляции имеет слабое влияние на I. Процессы обработки пищевых продуктов, кроме гидрогенизации, слабо влияют на содержание жизненно важных I. В гидрогенизированных жирах, остается значительное кол-во линолевой к-ты, но она частично находится в форме изокислоты, физиологич. значение которой не установлено. Дано процентное содержание I в исследованных пищевых продуктах. А. Я.

45415. Использование сои в пищевой промышленности Чехословакии. Зайиц (Možnosti uplatunění soje v potravinařskem průmyslu. Zajic Boris), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 10, 478—480 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Обзор отечественной литературы и сравнение достижений чехословацкой пром-сти в этой области с опытом и достижениями СССР и капиталистич. стран. Библ. 24 назв. А. П.

45416. Отчет о 3-м Международном конгрессе по хлебопечению в Гамбурге. Бернфус (Bericht über den 3. Internationalen Brotkongreß in Hamburg. Bernfus E.), Mitt. Versuchsstation Gärungsgew., 1955, **9**, № 7—8, 112—114 (нем.)

45417. Глубокое замораживание булочных изделий. Роч, Тесмер (Tiefgefrieren von Backwaren. Rotsch A., Tehsmer E.), Brot und Gebäck, 1954, **8**, № 10, 149—152 (нем.)

Обзорная статья по способам замораживания и хранению замороженного хлеба и его употреблению в США и Швейцарии. А. У.

45418. Развитие кондитерской промышленности за последние 10 лет [в Чехословакии].—(Rozvoj cukrovinkářského průmyslu v poslednim desetoletı.—), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 5, 108—110 (чеш.)

45419. Неферментативное потемнение плодов и продуктов переработки. Хорубала (Nieenzymatyczne brązowienie produktów żywnościowych. Horubała Adolf), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 10, 402—405 (польск.; рез. русс., англ.)

Рассматриваются значение неферментативного потемнения плодов с технологич. точки зрения, механизм и характер изменения окраски, факторы, влияющие на

процесс потемнения плодов, и способы предохранения их от потемнения. Библ. 33 назв. А. П.

45420. **Кулинарная пригодность квашеной капусты в зависимости от общей и летучей кислотности.** Сичкувна (Przydatność kulinarna kapusty kwaszenej w zależności oi stopnia kwasowości ogólnej i lotnej. Siczkówna Jadwiga), Rocza. Państw. zakł. hig., 1954, 5, № 4, 349—360 (польск.; рез. русс., англ.)

45421. **Нахичеванские сорта винограда для сушки.** **Хонерия М. Д.**, Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 7, 53—55

Выявлены ценные для сушки сорта винограда: Мармари, Ак кишмиш, Кырмызы кишмиш, Аскери, Ханымы, Мсхали, Сары алдара, Газяндаи, Хачабаш, для которых выработана технология обработки. Примененная автором обработка винограда р-ром каустич. соды с последующим окуриванием серой в 4—5 раз быстрее, чем простая сушка на солнце. Для сушки может итти виноград с сахаристостью $\geqslant$ 20%. И. С.

45422. **Результаты обследования по применению антиокислителей. Оценка стабилизирующего действия антиокислителей при производстве жареного картофеля ломтиками. Тернер** (Results of survey on anti-oxidants. Evaluation of antioxidants in stabilizing potato chips. Turner Olen C.), Potato Chipper, 1955, **14**, № 12, 82—84, 86 (англ.)

Проведенное в США обследование показало, что из 102 обследованных предприятий 42 применяют антиокислители (А). Из них 9 предприятий вводят А только в соль, 20 — только в жир и 13 — в соль и жир. Предприятия, применяющие А при приготовлении жареного картофеля ломтиками, отмечают положительный результат. Приведены марки А, применяемых при произ-ве жареного картофеля. Г. Н.

45423. **Изучение факторов, обусловливающих вкус куриного мяса. Пиппен, Кемпбелл, Стритер** (Flavor studies. Origin of chicken flavor. Pippen Eldon L., Campbell Agnes A., Streeter Iva V.), J. Agric. and Food Chem., 1954, **2**, № 7, 364—367 (англ.)

С целью выяснения хим. природы вкуса и аромата куриного мяса органолептически исследовали бульон из мяса, костей и кожи (в отдельности и в смеси), приготовленный без добавления специй на дистилл. воде, добавленной в кол-ве, равном половине веса пробы. Оценку вкуса и запаха бульона производили по 10-балльной шкале. Бульон из мяса получил оценку 7,6 и 7,0, из костей 3,9 и 3,9, из кожи 2,5 и 3,0, из смеси этих компонентов 6,3 и 5,9 балла. Бульон из мяса, подвергнутого 4-кратному вымачиванию в дистилл. воде при 2° в течение 2,5; 2,5; 15,8; 1,8 часа, получил оценку 3,2 и 4,5 по сравнению с оценкой контрольной пробы 7,0 и 5,3 балла. Добавление водн. экстракта к вымоченному мясу повышало оценку его вкуса и аромата до нормы. Не наблюдалось значительной разницы в оценках вкуса бульона из жирного и тощего мяса. Г. Н.

45424. **Естественная убыль при замораживании и хранении мяса в холодильниках. Постольский** (Ubytki naturalne przy mrożeniu i składowaniu chłodniczym mięsa. Postolski Jacek), Gospod. mięsna, 1954, **6**, № 11, 331—333 (польск.)

45425. **Установление количественного содержания соли в импортной солонине. Петерс** (Die Prüfung des Salzgehaltes bei eingeführtem, zubereitetem Fleisch. Peters W.), Lebensmitteltierartz, 1954, **5**, № 1, 6—7 (нем.)

Обсуждается вопрос о необходимости установления официального метода колич. определения NaCl в импортной солонине. Аргентометрич. метод, дающий весьма приблизительные результаты, рекомендовано заменить модификациями этого метода, предложенными ранее Нейвертом (Fleisch-und Milchhyg. 1932, № 6) и Грау (Die Fleischwirtschaft, 1953, № 5, 101). В. Г.

45426. **Изучение факторов, влияющих на устойчивость окраски соленых мясных продуктов. Грау, Бём** (Untersuchungen über die Beeinflussung der Farbhaltung von Pökelfleischwaren. Grau R., Böhm A.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, **51**, № 11, 259—267 (нем.)

Исследовано влияние на устойчивость окраски соленых мясных продуктов минер. и органич. к-т, солей и соединений, обладающих восстановительными свойствами, а также способность их регенерировать окраску обесцвеченного на свету соленого мяса. Найдено, что неорганич. к-ты (HCl, H_3PO_4) и органич. к-ты (молочная, уксусная, лимонная) положительно влияют на устойчивость пигментов и их регенерацию в солонине. Эффективность действия к-т тем значительнее, чем больше перепад pH, возникающий за счет конц-ии добавляемой к-ты. Соли (Na-цитрат и Na-аскорбинат) существенного влияния на устойчивость пигментов не оказывают. Соединения-восстановители (иод, метиленовый синий, 2,6-дихлорфенолиндофенол и аскорбиновая к-та) активнее действуют на пигменты также в случае сдвига значения pH в кислотную область. Недостаточно изучено воздействие нитрита на устойчивость пигментов. Наблюдения показывают, что образующийся в процессе посола мяса нитрит-метмиоглобин обладает автоpедуцирующими свойствами, однако это требует дальнейших подтверждений. В. Г.

45427. **Новые методы консервирования скоропортящихся продуктов. Мольгора** (Nuovi orizzonti nella conservazione dei prodotti organici deperibili. Molgora Ettore), Alimentazione, 1953, **3**, № 8, 11—14 (итал.)

Подробно описан новый метод сушки скоропортящихся пищевых продуктов (мясо, рыба, плоды, овощи) сублимацией (замораживание при т-ре от —12 до —27° и удаление воды в вакууме при 0,2—0,5 *мм* рт. ст.). Указаны преимущества этого метода по сравнению с обычными способами консервирования (сохранение физ.-хим. свойств продуктов, продолжительность и условия хранения и др.). Установлено, что качество сушеного мяса с влажностью $\sim$ 2%, содержащего 20—30% жира (на сухое в-во), не изменилось после хранения при 26—37° в течение 18 месяцев. При 49° качество его незначительно изменилось через 3 недели, но мясо было вполне пригодно для питания в течение 3 месяцев. При 4° срок хранения сушеного мяса не ограничен. Для хранения консервированных продуктов рекомендуется герметич. тара из стекла, жести, алюминия или пластмассы; продукты, чувствительные к процессам окисления, рекомендуется хранить в вакууме или в атмосфере инертных газов (N_2, CO_2). А. М.

45428. **Химические и гистологические свойства обезвоженного мяса. Доти, Ван Си, Ауэрбах** (Chemical and histological properties of dehydrated meat. Doty D. M., Wang Hsi, Auerbach Earl), J. Agric. and Food Chem., 1953, **1**, № 10, 664—668 (англ.)

Обзор работ за 15 лет по обезвоживанию и восстанавливаемости сухого мяса. Библ. 21 назв. В. Г.

45429. **Удержание влаги мясным фаршем в зависимости от pH. Пальмин В. В.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та мяс. пром-сти, 1955, № 7, 15—22

Исследовали мясо крупного рогатого скота, полученное через 1 час после убоя и помещенное в холодильник при +4°. При переходе мяса из парного состояния в охлажденное одновременно с понижением pH влагопоглощаемость фарша (Ф) уменьшается в 2 раза. При искусств. сдвиге pH до 7,2 влагопоглощаемость Ф из охлажд. мяса повышается до 80% к первоначаль-

ному весу по сравнению со 100% для Ф из парного мяса при том же pH. Ф из охлажд. мяса при варке удерживает меньше влаги, чем Ф из парного мяса, а при искусств. повышении pH удерживает тем больше влаги, чем выше pH и больше добавлено воды к Ф (в пределах 10—40% к весу Ф). Размороженное мясо при добавлении буферной смеси реагирует аналогично охлажд. в отношении сдвига pH и удерживания влаги при варке. Полученные данные позволяют исключить выдержку мяса в посоле при произ-ве вареных колбас. Г. Н.

45430. **Факторы, влияющие на водопоглотительную способность мяса. Кёрменди** (Milyen tényezők befolyásolják, a hús vízfelvevő és víztartóképességét IV. Foszfátok hatása. Körmendy László), Élelm ipar, 1956, 10, № 1, 7—10 (венг.; рез. русс., нем. англ.)

Изучено влияние NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$ и немецкого полифосфатного препарата «Plasmal» на набухаемость мяса. Изменение консистенции мяса контролировалось карнографич. методом. Установлено, что все эти соединения фосфора повышают водопоглотительную способность мяса, но эффективность действия ортофосфатов значительно отличается от действия пиро-, мета- и полифосфатов. Последние превращают структуру мясного фарша из рыхлой, крошливой в однородную, мягкую, тестообразную. Определено, что при добавлении АТФ и повышении pH мяса можно из говядины, хранившейся в течение 24 час. в холодильнике, получать такой же фарш, как из свежего неохлажд. мяса. А. П.

45431. **Дрожжи в сырокопченых колбасах. Лерхе, Ламмерс** (Die Hefen der Rohwurst. Lerche M., Lammers H.), Arch. Lebensmittelhyg., 1955, 6, № 9/10, 93—96 (нем.)

Изучались виды дрожжей, постоянно встречающихся в сырокопченых колбасах. При обследовании 4 сортов колбас с 18 ф-к выделено 63 штамма дрожжей. Наиболее часто встречаются дрожжи *Torulopsis candida* (в образцах с 17 ф-к). Дрожжи *Hansenula anomala* и *Candida* (три разных вида) обнаружены в колбасах 3 ф-к. Дрожжевой грибок *Debaryomyces* встречается редко. Приведены данные о морфологич. и культуральных признаках выделенных дрожжей. Доказано, что дрожжи попадают в колбасы из окружающей среды и ухудшают вкус колбасных изделий, вследствие расщепления белков и углеводов в процессе хранения. Г. Г.

45432. **Заготовка, хранение и переработка яиц в США.—** (The processing and preservation of eggs in the USA.—), Brit. Food J. and Hyg. Rev., 1953, 55, № 653, 32—33 (англ.)

Для сохранения качества яиц при хранении применяются три способа покрытия яиц пленкой минер. масла: 1) погружение яиц в масляную ванну при 40—60° на время от 15 сек. до 6 мин.; 2) опрыскивание яиц на ленточном конвейере в течение 15—16 мин. минер. маслом с т-рой 55—57°; 3) обработка яиц минер. маслом под вакуумом с последующим нагнетанием в камеру CO_2. Последний метод дает наилучшие результаты. Оптимальная т-ра хранения яиц —1°, допустимое отклонение $\pm$ 0,5°. Начало см. РЖХим, 1954, 21088. Т. С.

45433. **Порча мяса и методы лабораторного исследования. Лауреску, Попа** (Alterarea cărnii şi methodele examenului ei de laborator. Laurescu C., Popa Gavrila), Rev. igienă, microbiol. şi epidemiol., 1954, № 1, 52—59 (рум.)

Дана классификация микроорганизмов, вызывающих порчу мяса. Описаны органолептич. показатели и лабор. методы определения свежести мяса, согласно Государственному стандарту РНР № 840/1951: р-ция мяса на лакмус, обнаружение NH_3 в мясе реактивом Эбера и H_2S уксуснокислым свинцом, определение азота летучих оснований, оценка мясного экстракта по времени фильтрации, прозрачности и р-ции на лакмус, определение NH_3 в экстракте реактивом Несслера, р-ция на пероксидазу. А. М.

45434. **Получение и использование крови убойного скота. Шарский** (Znaczenie, otrzymywanie i wykorzystanie krwi zwierzęcej. Szarski Paweł), Gospod. mięsna, 1954, 6, № 12, 355—358 (польск.)

Описание способов сбора крови при убое животных и переработки ее для пищевых и технич. целей. А. П.

45435. **Предохранение молока от порчи по методу Гофиус-Рихтера. Ланг** (The preservation of milk by the Hofius-Richter process. Lang F.), Food Inds. S. Africa, 1954, 6, № 12, 31—33 (англ.)

Сущность процесса «гофиризации» состоит в «промывке» молока кислородом для окисления и удаления летучих ароматич. в-в при нагревании до 55° и выдерживании под кислородным давл. 10—13 *ат*. Молочные продукты нагревают до 55°, разливают в 36-*л* контейнеры из нержавеющей стали, к которым подключают технически чистый O_2, и поднимают давление до 4—5 *ат*. Контейнеры встряхивают и выпускают газообразную фазу. Снова подключают O_2, поднимают давление до 10 *ат*, нагревают до 55° и выдерживают под давлением $\sim$ 5 час. Затем продукт охлаждают и разливают. Исследования показали, что молоко обладает хорошим запахом и другими натуральными свойствами, содержание микроорганизмов в нем незначительно. В закрытых контейнерах под давлением O_2 10—13 *ат* молоко хорошо сохраняется более 6 недель. Возможна «гофиризация» сливок, сгущенного молока и кофе. Н. Б.

45436. **Обнаружение, причины и меры предупреждения пороков молока. Эрлих** (Über Erkennung, Ursachen und Verhütungsmaßnahmen von Milchfehlern. Ehrlich C.), Prakt. Tierarzt, 1955, № 11, 314—316 (нем.)

Рассматриваются пороки молока, вызванные неблагоприятными условиями получения и обработки: загрязненность, повышенная кислотность, свертывание при нормальной кислотности, затхлый вкус, ослизнение, а также кормовые пороки: нечистый, кормовой, горький вкус. Указываются причины, вызывающие эти пороки в молоке, и мероприятия, предупреждающие появление их. Е. Ж.

45437. **Влияние гомогенизации молока в насосах на последующее сепарирование. Кратохвил** (Vliv homogenisace mléka čerpadly na ostrost odstředění. Kratochvil Lubomír), Průmysl potravin, 1955, 6, № 10, 488—490 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Проведены производственные опыты по изучению качества сепарирования молока при подаче его (порциями по 1000 *л*) в сепаратор самотеком и через насосы. Продолжительность обработки молока в насосах изменяли путем повторной циркуляции молока через насос или последовательного прохождения через несколько насосов. Установлено, что обработка молока в насосах ухудшает качество сепарирования; дополнительным отрицательным фактором является повышенная т-ра молока. При 20° и применении 2 насосов сепарирование молока ухудшается на 0,03%, при 6 насосах — на 0,05%, при 8 — на 0,075%. Следует ограничить обработку молока в насосах и обеспечить предварительное охлаждение молока. А. П.

45438. **Влияние смеси катион- и анионобменных смол на содержание солей в сыром обезжиренном молоке. Мерти, Уитни** (The effect of cation and anion resin mixtures on the salt content of raw skimmilk. Murthy G. K., Whitney R., MCL), J. Dairy Sci., 1954, 37, № 5, 571—582 (англ.)

В образцах сырого обезжиренного молока, обработанного смесью анион- и катионобменных смол, после фильтрования определяли pH, общий N, общий P, неорганич. P, Ca, Mg, Na, K, цитрат и хлорид. Даны объяснения полученных результатов. А. П.

45439. Химия иогурта. Сообщение I. Цветная реакция на ацетальдегид. Шульц, Хингст (Beiträge zur Chemie des Joghurts. I. Mitteilung. Acetaldehyd-Farbreaktionen zur Joghurt-Untersuchung. Schulz Max Erich, Hingst Georg), Milchwissenschaft, 1954, **9**, № 10, 330—336 (нем.; рез. англ., исп.)

Предложена цветная р-ция для качеств. определения ацетальдегида в иогурте. Отмеривают 5 *мл* отделенной от белка сыворотки иогурта, нейтрализуют ее на холоду насыщ. р-ром соды, добавляют 3 капли насыщ. р-ра нитропруссида натрия, 3 капли гексаметиленимина или 5 капель пиперидина и хорошо перемешивают. В присутствии ацетальдегида через 35—40 сек. появляется синее окрашивание. Г. Т

45440. О свойствах кумыса и его производстве. Попек (O vlastnostech a výrobě kumysu. Popek Jan), Průmysl. potravin, 1954, **5**, № 10, 447—448 (чеш.)

Описано опытное произ-во кумыса из смеси сыворотки и коровьего молока. Сыворотку от произ-ва сыра ромадур (68%) пастеризовали 30 мин. при 70° и заквашивали чистыми культурами (по 1,5% ацидофильной закваски и *Bact. Bulgaricum*) при 40°. Через 18 час. сыворотку охлаждали до 25°, добавляли 7% сахара в виде сиропа, 0,5% закваски пекарских дрожжей. После 20 час. молочнокислого и спиртового брожений сыворотку охлаждали до 18° и при перемешивании добавляли 28% пастеризованного, охлажденного до 10° цельного молока с содержанием жира 3,6%. По окончании спиртового брожения охлаждали до 10°, разливали в бутылки и хранили при 8—10°. Анализ свежего кумыса: кислотность 95°, спирта 1,8%; через 24 часа: кислотность 105°, спирта 1,4%; через 3 дня: кислотность 112°, спирта 2,2%. Кумыс после 3-недельного хранения при 5—7° сохранил отличные вкусовые свойства. Е. Ш.

45441. Образование аромата в заквасках для масла. Максимова (Tworzenie się aromatu w zakwasach maślarskich. Maksimowa A.), Przegl. mleczarski, 1955, **3**, № 8, 21—23 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 25271. А. П.

45442. Окраска масла синтетическим β-каротином. Ауст (Die Färbung der Butter mit synthetischem β-carotin. Aust Hellmut), Milchwiss. Ber., 1955, **5**, № 2, 85—92 (нем.)

Испытание коммерческих препаратов синтетич. каротина—β-каротин «кристаллизат», 20%-ный «эмульсион» и 20%-ный «дисперсион» в качестве красок для сливочного масла и маргарина показало, что применение синтетич. препаратов β-каротина в кол-ве 2 *г* на 1 *т* продукта дает нормально окрашенное масло или маргарин, без красноватых или зеленоватых оттенков, как это имеет место при применении красок из каменноугольной смолы и иногда аннато. Добавление указанных красителей к маслу не вызывает вкусовых пороков при его хранении. Приведены замечания по общему синтезу β-каротина. Е. Ж.

45443. Оценка питательной ценности сливочного масла, фальсифицированного рыбьим жиром. Д'Ало (Sul valore alimentare del burro sofisticato con i grassi di pesce. D'Alo Giuseppe), Nuovi ann. igiene e microbiol., 1953, **4**, № 6, 435—439 (итал.)

Перечислены продукты гидрогенизации растительных масел и рыбьего жира, используемые для фальсификации сливочного масла. Отсутствие витаминов в гидрогенизированном рыбьем жире снижает питательную ценность фальсифицированного им сливочного масла. Указано, что продолжительное питание таким маслом вызывает серьезные расстройства в организме человека. А. М.

45444. Новый метод определения содержания жира. Керкконен (Uusi rasvamääritysmenetelmä Valion laboratoriossa. Kerkkonen Heikki K.), Karjantuote, 1955, **38**, № 1, 45—47 (фин.)

В Финляндии в лаборатории Валио для определения процентного содержания жира в молоке и молочных продуктах применяют видоизмененный метод Можонье, являющийся усовершенствованием метода Розе-Готлиба. 10 *г* молока (т-ра 20—21°) взвешивают в склянку для экстрагирования, смешивают с 1,5 *мл* 28%-ного р-ра аммиака, прибавляют 10 *мл* спирта и встряхивают до образования мутного, но однородного р-ра. Прибавляют 25 *мл* этилового эфира, 25 *мл* петр. эфира и встряхивают 0,5 мин. Эфирный слой сливают во взвешенную алюминиевую чашку для выпаривания. Экстрагирование повторяют 3 раза. Эфир выпаривают, жир высушивают при 105° и взвешивают. М. Т.

45445. Открытие и количественное определение краски в масле и маргарине. Эсной, Барнетт (The detection and quantitative determination of coloring materials in butter and margarine. Espoy Henry M., Barnett Harold M.), Food Technol., 1955, **9**, № 8, 367—372 (англ.)

Разработан метод открытия и колич. определения аннато и краски из каменноугольной смолы, применяемых для подкрашивания масла и маргарина в присутствии каротина и других каротиноидов без омыления жира. Каротин и аннато определяются методом хроматографии, краска из каменноугольной смолы выделяется экстрагированием к-той. Н. Б.

45446. Способы выделения, обнаружения и идентификации камедей, применяемых при производстве молочных продуктов. Бандесен, Мартинек (Procedure for the separation, detection, and identification of the more common vegetable gums in dairy products, with special reference to alginates. Bundesen Herman N., Martinek Mathew J.), J. Milk and Food Technol., 1954, **17**, № 3, 79—81, 105 (англ.)

Описаны способы определения различных растительных камедей в молочных продуктах при содержании их ≥ 0,1 *г* в 100 *г*. Альгинаты, осажденные в виде альгиновой к-ты, образуют растворимые соли с ионами Mg. Это позволяет отделять их от других камедей, обрабатывая белковый осадок насыщ. р-ром $MgSO_4$. Альгинаты идентифицируют цветной р-цией с подкисленным р-ром $Fe_2(SO_4)_3$. Г. Н.

45447. Производство бутирометров в Польше. Шиманский (Produkcja butyrometrów w Polsce. Szymanski Henryk), Przegl. techn., 1955, **76**, № 4, Biul. glown. urzędu miar, 3—4 (польск.)

45448. Производство молочных ареометров в Польше. Лег (Produkcja termolaktodensymetrów w Polsce. Leeg Waldemar), Przegl. techn., 1955, **76**, № 4, Biul. glówn. urzędu miar, 4 (польск.)

45449. Состав некоторых видов пресноводных рыб. I Введение к определению вариаций состава рыбы. Стансби (Composition of certain species of freshwater fish. I. Introduction, the determination of the variation of composition of fish. Stansby M. E.), Food Res. (Chicago), 1954, **19**, № 2, 231—234 (англ.)

Приводится обоснование необходимости изучения хим. состава рыбы, план и методы исследования. Г. Н.

45450. Порча трески на траулерах: определение степени порчи и показатели качества. Кастелл, Тригс (Spoilage of haddock in the trawlers at sea: the measurement of spoilage and standards of quality Castell C. H., Triggs Rosalie E.)

J. Fisheries Res. Board Canada, 1955, **12**, № 3, 329—341 (англ.)

Опытами, проведенными в течение 8 месяцев на 850 экземплярах трески, установлено, что содержание триметиламина в мясе рыбы является более чувствительным показателем начала порчи рыбы, чем органолептич. оценка или значение pH. Развитие запаха в начальной стадии порчи близко коррелирует с повышением содержания триметиламина. Исключение составляет появление затхлого запаха, несопровождающееся повышением содержания триметиламина или значения pH. Для установления качества филе трески предложены следующие показатели содержания триметиламина на 100 *г* филе: свежее 0—1 *мг*, сомнительное 1—5 *мг*, испорченное $>$ 5 *мг*. Г. Н.

45451. **Некоторые результаты исследований, важные для рыбной промышленности. Лудорф** (Einige für die fischindustrielle Praxis wichtige Forschungsergebnisse. Ludorff), Fischwirtschaft, 1955, **7**, № 4, 108—109 (нем.)

Приведены данные из отчета эксперим. лаборатории рыбной пром-сти Дании о влиянии уксусной к-ты на сохраняемость закусочной сельди, затаренной в бочки и в герметич. жестяные банки, о подавлении роста бактерий на поверхности закусочной сельди и в заливке, о бактерицидном действии органич. к-т (2%-ной уксусной к-ты или смеси 1%-ных уксусной, лимонной, молочной и виннокаменной к-т). Рекомендуется с целью приготовления малосольного продукта при консервировании икры часть соли заменить уксусной к-той. Р. К.

45452. **Об усовершенствовании производства консервов «Сардины балтийские» из салаки. Афанасьева Л. И.,** Рыб. х-во, 1955, № 12, 17

На Балтийском комбинате с целью усовершенствования сардиносушилки для повышения ее производительности и улучшения качества сардин сетки заменены рейками, на которые вешают разделанную на сардины салаку. Производительность сушилки увеличена почти вдвое, товарный вид рыбы улучшен. Необходима дальнейшая механизация процесса. Е. Л.

45453. **Новый способ предотвращения кристаллизации струвита. Мак-Фи, Суэйн** (Stops struvite with new technique. Mc-Fee Earl P., Swaine Robert L.), Food Engng, 1953, **25**, № 12, 67, 190, 192 (англ.)

Разработаны и запатентованы два способа предотвращения образования кристаллов струвита: выщелачивание рыбы для удаления Mg и повышение растворимости струвита путем снижения pH среды. В последнем случае изменяются физ. и органолептич. свойства продукта. Установлена возможность повышения растворимости струвита при добавлении гексаметафосфата натрия, который может быть введен в продукт перед консервированием или непосредственно в банки в процессе их заполнения в небольших дозах в виде р-ра или в сухом виде. Консервы, содержавшие экспериментально установленные кол-ва гексаметафосфата, хранились в течение 3—4 лет без образования кристаллов струвита. Г. Н.

45454. **Консервирование крабов [США]. Дьюберри** (Crab canning. Dewberry Elliot B.), Food, 1955, **24**, № 290, 394—397 (англ.)

45455. **Определение порчи рыбы путем иодометрического титрования. Сообщение II. Трутвин** (Bestimmung der Alterung des Fisches mittels jodometrischer Titration. II. Mitteilung. Truttwin H.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-forsch., 1954, **99**, № 6, 461—464 (нем.)

Проверен ранее описанный иодометрич. метод определения порчи рыбы. Результаты анализов камбалы, пикшии мерлана 1—10-дневного хранения совпали с данными, полученными при анализе трески. Предложено дальнейшее упрощение иодометрич. определения, состоящее в том, что к навеске мяса рыбы в 1 *г* после суспендирования с 50 *мл* воды добавляют 10 *мл* иодного р-ра указанного титра или таблетку, заключающую соответствующее кол-во иода, и производят дотитровывание по каплям. (Сообщение I см. РЖХим, 1956, 21229). В. Г.

45456. **Применение ротационной сушилки при производстве китайского чая в Малайе. Канагаратнам** (The introduction of a rotary drier in the manufacture of China tea in Malaya. Kanagaratnam N.), Malayan Agric. J., 1955, **38**, № 3, 174—176 (англ.)

45457. **Синтетический заменитель перца. Даневский** (Syntetyczny smak pieprzu. Daniewski W.), Przem. rolny i spozywczy, 1954, **8**, № 7, 258 (польск.)

Описано получение пиперидина 2-стирилакриловой к-ты (I), обладающего вкусом перца, из бензальдегида (II) через коричный альдегид (III), получаемый конденсацией II с CH_3CHO, 2-стирилакриловую к-ту (IV), синтезируемую из III и малоновой к-ты в присутствии пиридина, и хлорангидрид IV (V), получаемый действием $SOCl_2$ на IV. Р-цией с пиперидином V переводят в I. Проведены опыты по приготовлению блюд из помидоров и горчицы с применением I. Польский ин-т пищевой пром-сти приступил к разработке синтеза I в крупно-лабор. масштабе. Л. П.

45458. **Производство соевого соуса «сёю» с применением раствора глутаминовой кислоты. И. Ивасита** (グルタミン酸原液の醤油化. 第二報. 岩下晴七), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кекай дзасси, J. Soc. Brewing, Japan, 1953, **48**, № 11, 37—32 (япон.)

45459. **Некоторые данные о новых эфирных маслах для применения в пищевой промышленности. Хримлян А. И., Минасян С. А.,** Изв. АН АрмССР Биол. и с.-х. н., 1955, **8**, № 11, 131—135 (рез. арм.).

В целях изыскания новых вкусовых в-в для пищевой пром-сти изучены физ., хим. и физиологич. свойства 13 эфирных масел, выделенных из дикорастущих: длиннолистной мяты (линалоольной, сладко-линалоольной, бальзамитной и линалоольно-масляной), мяты кошачьей, эригерона, полыни (душистой и обыкновенной), чебреца (обычного и бергамотного) и культурных растений (мяты перечной, душистой герани и лаванды). Получены новые эфирные масла из четырех видов дикорастущей мяты — линалоольное, сладко-линалоольное, бальзамитное и линалоольно-масляное и из двух видов чебреца — чебречное и бергамотное. Установлена их полная безвредность для организма. Эфирные масла высокого качества: линалоольное, сладко-линалоольное, бальзамитное, линалоольно-масляное, мятное, гераниевое, бергамотное, лавандное — рекомендованы для использования в ликеро-водочной и кондитерской пром-сти, а также для изготовления прохладительных напитков. Эфирные масла: эригероновое, мяты кошачьей и душистой полыни — уступают по качеству первым, но также могут быть использованы для этих же производственных целей. Эфирные масла обыкновенной полыни и тимусное могут применяться при изготовлении водочных изделий. В. Г.

45460. **Оборудование для культивирования микроорганизмов. Хеден, Мальмгрен** (Equipment for cultivation of microorganisms. Hedén C.-G., Malmgren B.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 9, 1746—1751 [англ.)

45461 К. **Методы исследования пищевых продуктов. Микловиц** (Élelmiszeripari termékek szabványos vizsgálati módszerei. Miklovicz. András,

Budapest, Tervgazd. Kiadó, 1954, 555 1, ill., 100 Ft) (венг.)

45462 К. **Успехи в исследовании пищевых продуктов. Том 5. Мрак, Стюарт** (Advances in food research. Vol. V. Mrak E. M., Stewart G. F. (Eds.), New York, N. Y., Acad. Press Inc., Publ., 1954, X, 538 pp.) (англ.)
Том 4 см. РЖХим, 1955, 4943

45463 К. **Технология приготовления пищи. (Кулинария. Учебник для I и II курса техникумов общественного питания). Изд. 2-е переработ. Христова С. Я.** (Технология на храната (Готварство. Учебник за I и II курс на техникумите по обществено хранене). 2-ое переработ. изд. Христова Стефана Якимова. София, Нар. просв., 1955, 15 стр. с илл., 3.80 лв.) (болг.)

45464 К. **Хлеб высокого качества. Причины пороков хлеба. Верникке** (Dobry chleb. Przyczyny wad chleba. Wernicke Walter. Tlum. z. niemieckiego, Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spożywcz., 1954, 93, 2 nlb. str., ill. 5.30 zl.) (польск.)

45465 К. **Хранение и переработка плодов и овощей. Сабуров Н. В., Антонов М. В.** Перев. с русс. (Съхранение и преработка на плодове и зеленчуци. Сабуров Н. В., Антонов М. В., София, Земиздат, 1954, 594 с. илл., 19—20 лв.) (болг.)

45466 К. **Овощные и фруктовые консервы. Тейшану** (Conserve de legume si fructe. Teişanu Ecaterina, Ed. rev. si compl., Bucureşti, 1954, Comitetul femeilor democrate din R. P. R., 119 p., il., lei 1.50) (рум.)

45467 К. **Техника производства консервов. Баньё** (Técnica de la fabricacion de conservas alimenticias. Banlieu Jaime, 237 pp., con. grab., 18 cm., Edit. Sintes., Barcelona, 1953, 32,00) (исп.)

45468 К. **Технология мяса и мясных продуктов. 1 т.** (Technologie masného prumuslu. 1. díl. Vyprac. Hl. správa masného a rybného prům. Praha, min. potravinařskeho prum., 1955, 263, [12] str.) (чеш.)

45469 К. **Технология птицепродуктов и промышленное птицеводство** (Сб. статей) Под ред. канд. техн. н. Тихомирова А. Е. М., Пищепромиздат, 1954, 140 стр., илл., 9 руб.

45470 К. **Техно-химический контроль в молочной промышленности. Букбард** (Pienrūpniecibas tehniskā un kimiskā kontrole. (Sast.) Bukbārds A., Valmieras sviesta rūpniecibas trests, Riga, 1955, 116 lpp., Bezmak) (лат.)

45471 К. **Кисломолочный продукт из верблюжьего молока — чал. Киселева Н. Т.,** Ашхабад, изд-во АН Туркм. ССР, 1955, 54 стр., 2 р. 25 к.

45472 К. **Чистые молочнокислые культуры. Макса Теплый, Ведлих** (Čisté mlékařské kultury. Maxa, Teply, Vedlich. Hradec Králove, Mlékařske závody, 1955, 96, [1] str.) (чеш.)

45473 К. **Рыбная кулинария. Бирд** (Fish cookery. Beard James Andrews. London, Faber, 1955, xiii, 460 pp., ill., 21 sh.) (англ.)

45474 Д. **Исследование процесса контактной сушки капиллярно-пористых тел. Красников В. В.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1955

45475 Д. **Исследование химических и товароведных особенностей яблок Прикарпатья. Соломийчук С. О.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т нар. х-ва, М., 1955

45476 Д. **Лактозосбраживающие дрожжи кефира и их значение для его качества. Буканова В. И.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т нар. х-ва, М., 1955

45477 Д. **Разработка количественного метода гидрогенизации; применение его и других методов в изучении процесса окисления молочного жира. Томас** (The development of a quantitative hydrogenation method: the use of this and other methods in following the progress of oxidation in milk fat. Thomas Robert H. Abstr. doct. thes. Chem., Iowa State Coll., 1953—1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, 29, № 3, 517—518 (англ.)

45478 П. **Способ подготовки кукурузных зерен для поджаривания. Смит** (Method of preparing corn for popping. Smith Howard C.) [American Pop Corn Co.]. Канад. пат. 500136, 23.02.54

Патентуется способ, включающий хранение массы свежесобранных початков кукурузы под прикрытием, но при доступе атмосферного воздуха ко всей массе початков в течение периода времени, включающего весенние месяцы. При этом происходит подсушивание початков под действием воздуха и выделяемого тепла. Массу початков ворошат для поддержания постоянной т-ры, что обеспечивает однородную сушку всей массы. Початки хранят на воздухе до снижения влажности от 16—18% до 12,7—13,5% и затем продолжают хранение, поддерживая влажность початков на уровне 12,7—13,5% без потери способности зерен к поджариванию. Зерна вылущивают из початков при этой пониженной, однородной влажности и упаковывают во влагонепроницаемую тару. Г. Н.

45479 П. **Способ подсушивания муки. Густавсон** (Process of partially dehydrating flour. Gustavson Elmer G.). Пат. США 2680303, 8.06.54

Патентуется способ подсушивания муки, содержащей > 12% влаги. Муку быстро пропускают через сушилку при атмосферном давлении. Т-ру теплообменных поверхностей последней поддерживают на уровне, соответствующем давлению пара ~ 0,07—0,35 *ат*. Затем муку быстро охлаждают и пропускают через вторую сушилку при атмосферном давлении с т-рой теплообменных поверхностей на уровне, соответствующем давлению пара 1,75—7*ат*. Подсушенную муку быстро охлаждают. Г. Н.

45480 П. **Метод и прибор для стерилизации и (или) витаминизации порошкообразных веществ, в частности муки, сухого молока и т. п. Лембке** (Verfahren und Vorrichtung zur Entkeimung und/oder Vitaminisieren von pulverförmigem Gut, insbesondere Mehl, Trockenmilchpulver od. dgl. Lembke Andreas) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 891178, 24.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 28, 6372 (нем.)]

Вещество подвергают действию УФ-лучей, большая часть которых имеет длину волны 2200—3000 А. Е. Ж.

45481 П. **Кокосовый орех. Кауфман, Мейа** (Coconut. Kaufmann Charles W., Maya Charles B. de) [General Foods Corp.]. Канад. пат. 500338, 2.03.54

Патентуется процесс обработки и получения кокосового ореха, мягкого и устойчивого к микробиологич. порче, содержащего 5—15% влаги и увлажнитель. Последний выбран из группы, включающей пропилен- и бутилен-гликоль с нормальным кол-вом примесей, содержащих группу = CO, которые удаляют фракционной дистилляцией при пониженном давлении или прибавлением SO_2. Увлажнитель предохраняет кокосовый орех от нежелательного пожелтения. А. П.

45482 П. **Производство соленых орехов. Келли** (Salted nuts and process for making the same. Kelly William W.). Канад. пат. 501394, 13.04.54

Очищенные сырые орехи обжаривают для быстрого удаления влаги. На поверхность горячих орехов немедленно наносят влагонепроницаемое покрытие для

сохранения их свежести, вкуса и хруста. После охлаждения, внешнюю поверхность орехов обрабатывают пищевым покрытием, на которое наносят соль способом, обеспечивающим ее прилипание. Г. Н.

45483 П. Сушеная японская хурма. Мори (Dried persimmons. Mori Kisaku). Япон. пат. 4035, 19.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **44**, № 15, 8987 (англ.)]

Очищенные плоды выдерживают в атмосфере, содержащей 0,08 *г/л* окиси этилена, для образования пленки $(CH_2OH)_2$ на поверхности плодов. Г. Н.

45484 П. Сушеные пищевые продукты и способ их производства. Ко (Dried food product and method of producing same. Coe Mayne R.) [Rile-Coe Filter Process, Inc.]. Канад. пат. 500555, 9.03.54

Способ сушки плодов, овощей и подобных продуктов, содержащих к-ты, сахар и воду, состоит в удалении из них воды при сохранении естественного соотношения сахара и к-ты воздействием света с длиной волны > 4900 A, при одновременной защите от волн длиною между 2700—4900 A и 6300—6700 A. С. С.

45485 П. Консервирование плодов. Шафер (Method for preserving fruits. Schafer Anna). Канад. пат. 491076, 10.03.53

Патентуется способ консервирования плодов, содержащих большое кол-во пектина и к-т (напр., яблоки, лимоны), а также плодов с небольшим содержанием этих в-в (напр., груши) в комбинации с плодами, богатыми ими, без применения консервантов и использования контейнеров со сжатым воздухом. Плоды измельчают, не очищая от кожицы и сердцевины, добавляют к яблокам 15—20 вес %, к лимонам 100 вес. % воды, уваривают до удаления 20% (яблоки) или 55% (лимоны) содержащейся воды и до pH 2,7—3,3. Массу протирают через сито, добавляют 60—65% (яблоки) или 100% (лимоны) сахара к весу пюре, уваривают в течение 4 мин. (яблоки) — 5 мин. (лимоны), разливают в горячем состоянии в плоские сосуды и подсушивают при невысокой т-ре 30 мин. (яблоки)—60 мин. (лимоны) до образования плотной массы. При консервировании смеси ананасов и лимонов к очищ. измельченным ананасам добавляют 100 вес. % воды и 40 вес. % сахара и уваривают до удаления примерно половины воды. Измельченные лимоны отдельно уваривают с двойным кол-вом воды до их размягчения и удаления примерно половины воды. Уваренную массу лимонов добавляют к сахаросодержащей ананасной массе в кол-ве 1/3 к весу последней, смесь протирают через сито, устанавливают pH смеси в пределах 2,7—3,1, добавляют ~65% сахара к весу ананасов, уваривают 5—10 мин., разливают в горячем состоянии в плоские сосуды и сушат 40—50 мин. Т. С.

45486 П. Способ изготовления слоистого мясного продукта. Майндер (Method of making a composite meat product. Minder George A.) [Minder Bros., Inc.]. Пат. США 2673156, 23.03.54

Метод формовки слоистых кусков мяса отличается тем, что ломтики мяса толщиной 0,5—1,6 *мм*, уложенные один на другой стопкой, прорезают насквозь во многих местах одновременно с каждой стороны стопки, при этом последняя уплотняется, а сделанные надрезы связывают между собой ломтики. Г. Л.

45487 П. Процесс консервирования мяса. Звоста (Meat curing process. Zwosta William M.). Канад. пат. 503386, 25.05.54

Патентуется метод консервирования мяса, состоящий в том, что свежее мясо шприцуют охлажд. рассолом, покрывают слоем охлажд. посолочной пасты и немедленно подвергают одновременному действию тепла и дыма. Копчение ведут при 63—77° $\leqslant$ 12 час. до достижения т-ры внутри продукта ~ 61° и выдерживают при этой т-ре 2 часа. Затем продукт охлаждают. Весь процесс посола и термич. обработки, включая охлаждение, длится $\leqslant$ 24 час. Способ приготовления рассола: тростниковый сахар-песок, нитрат натрия, нитрат калия растворяют в воде, подогревают до 101°, охлаждают до 3°, добавляют соль и воду до получения плотности р-ра 16° Bé. Способ приготовления пасты: р-р нитрита натрия и нитрата калия в воде подогревают до 101° и охлаждают до 3°, затем добавляют соль, сахар и пищевой кукурузный крахмал в кипящей воде, взятый в таком кол-ве, чтобы получить пасту, способную прилипать к мясу. Г. Л.

45488 П. Мясной продукт и способ его производства. Офтедал (Meat product and process. Oftedahl Edwin N.). Канад. пат. 500610, 16.03.54

Для получения мясного фарша, обладающего способностью в условиях холодного хранения удерживать свежий цвет и противостоять распаду, вызываемому действием бактерий и ферментов, составляется смесь измельченного сырого мяса с добавкой яичного белка или смеси белка и желтка. Процесс произ-ва включает грубое измельчение мяса, смешивание с яичным белком (0,18—0,78% на сухое в-во) и желтком (0,12—0,63% на сухое в-во), измельчение смеси до желательного размера частиц. Г. Л.

45489 П. Способ обработки пищевого продукта. Треслер (Method of treating food. Tressler Donald K.) [Paul T. Breithaupt]. Канад. пат. 501015, 23.03.54

Патентуется способ обработки белковых пищевых продуктов для предотвращения развития в них неприятных запахов при хранении и варке. Продукт погружают в водн. тонкодисперсный р-р пектинового в-ва, имеющий pH $\leqslant 6$, затем упаковывают, замораживают приблизительно при —26° и хранят при —18°. Г. Н.

45490 П. Белковые пищевые продукты. Бойер (Protein food products. Boyer R. A.). Англ. пат. 699692, 11.11.53 [Food Manufacture, 1954, **29**, № 4, 169 (англ.)]

Патентуется процесс изготовления пищевых продуктов с пофазным описанием получения белковых волокон и применения в-в для их связи. Способ пригоден для изготовления продуктов, которые должны иметь запах, вкус, цвет и «разжевываемость» мяса, но не должны содержать последнее в своем составе. Любые белки могут быть использованы для получения пищевых волокон, напр. белки масличных семян, таких как соя, земляные орехи, а также казеин и белки из клейковины, рыбы или кукурузы. В. Г.

45491 П. Пищевой продукт с высоким содержанием белка и процесс его производства. Бойер (High protein food product and process for its preparation. Boyer Robert A.). Пат. США 2682466, 29.06.54

Процесс произ-ва синтетич. мяса включает получение волокон белкового в-ва и нанесение на них пищевого связывающего в-ва, выбранного из группы связующих в-в зерна и пищевых белков. Г. Н.

45492 П. Удаление жира с кишок. Эрнст, Гольдхаммер (Removing fat from gut. Ernst R. L., Goldhammer H.). Австрал. пат. 150978, 7.05.53

Для обезжиривания кишки обрабатывают сперва протеолитич. ферментом или ферментами в водн. р-ре, а затем водн. р-ром «безвредных» поверхностноактивных в-в, или же их обрабатывают только водн. р-ром поверхностноактивного в-ва или в-в в течение 1—5 час., поддерживая т-ру р-ра ~ 55—58°. А. Ф.

45493 П. Деионизированное молоко с высоким содержанием белка и способ приготовления его. Стимпсон, Ригс (High protein deionized milk and process of making the same. Stimpson Edwin G., Riggs Lloyd K.) [National Dairy Research Lab., Inc.]. Пат. США 2708633, 17.05.55

Способ приготовления деионизированного молока с высоким содержанием белка состоит в обработке молока смесью, содержащей 1 ч. анионобменной смолы и 0,8—1,33 ч. сильнокислой катионобменной смолы. Эти части определяют исходя из емкости ионобменных смол; соотношение этих смол подбирают внутри указанных пределов так, чтобы pH вытекающего молока поддерживать между 5,0—7,0. Регулируют содержание плотных в-в в молоке $\geqslant 30\%$ и pH молока в пределах 5,8—6,2 и вводят в молоко белок. А. О.

45494 П. Способ и продукт переработки молока. Пиблс, Клэри (Milk treatment process and product. Peebles David D., Clary Paul D., Jr) [Western Condensing Co.]. Канад. пат. 500413, 2.03.54

Патентуется частично лишенный лактозы молочный порошок и способ его произ-ва. Обезжиренное молоко, содержащее белки молока и лактозу, упаривают под вакуумом до образования относительно вязкого концентрата, содержащего 35—55% сухих в-в. К концентрату, чтобы сделать его относительно жидким при низких т-рах, добавляют смешивающийся с водой р-ритель (спирт и т. п.) до содержания его 5—25% (в жидкой фракции). Охлаждая концентрат, вызывают кристаллизацию лактозы. Удаляют кристаллы лактозы, а затем р-ритель и концентрат высушивают при распылении. Полученный молочный порошок содержит значительно меньше лактозы, чем обычное обезжиренное молоко. Отношение молочного альбумина к казеиногену и баланс минер. солей не меняются. Г. Н.

45495 П. Пищевой продукт. Мид, Клэри (Food product. Meade Reginald E., Clary Paul D., Jr) [Western Condensing Co.]. Канад. пат. 496392, 22.09.53

Запатентован способ произ-ва из коровьего молока концентрата для питания детей, не обладающего посторонним вкусом и запахом и выдерживающего продолжительное хранение без прогоркания, изменения окраски и выпадения осадка Са-фосфата или лактозы. Сливки выдерживают при 93—149° в течение времени, достаточного для стабилизации жира молока против прогоркания. Сыворотку, содержащую лактозу, зольные в-ва, к-ту, белок молока и продукты его распада, пропускают через катионит для замещения ионов металлов, содержащихся в сыворотке, ионами водорода, снижая значение pH до $\leqslant 2$, затем для удаления образовавшейся при этом к-ты пропускают сыворотку через анионит, повышая значение pH до 6—7,5. В результате обработки сыворотки ионообменными смолами снижается содержание в ней зольных в-в и продуктов распада белков, включающих пептиды и свободные аминокислоты, определяемые формольным титрованием, и повышается содержание белковых в-в, осаждаемых трихлоруксусной к-той. Обработанную сыворотку сушат при распылении, получая порошок, легко диспергируемый в воде. Порошок смешивают со стабилизированными сливками в кол-ве, обеспечивающем получение продукта с таким же соотношением жира, лактозы, казеина и других белков и золы, как в женском молоке. Смесь упаривают и сушат, получая порошкообразный, негигроскопичный и легко диспергируемый в воде концентрат. Г. Н.

45496 П. Пищевой продукт и способ его производства. Стюарт, Говард, Уотсон, Кликнер, Соммер (Food product and method of making. Stuart Gerald H., Howard Hartley, Watson John T., Clickner Forest H., Sommer William A.) [The Borden Co.]. Пат. США 2682469, 29.06.54

Патентуется способ произ-ва сухого пищевого продукта с высоким содержанием казеина, приятного на вкус и не имеющего привкуса казеина. Продукт обладает водопоглощающей способностью $\geqslant 2,5$ и высокой водоудерживающей способностью и не обладает клейкостью. На частички свежеполученного невысушенного казеина наносят покрытие, состоящее из водн. р-ра молочного альбумина и молочной к-ты. Полученный полуфабрикат измельчают до получения текучей, однороднодисперсной смеси, которую высушивают путем распыления при т-ре ниже т-ры денатурации казеина и перехода молочного альбумина в нерастворимое состояние. Г. Н.

45497 П. Смесь для желеобразных молочных продуктов (Blancmange compositions) [American Home Foods, Inc.]. Англ. пат. 707233, 14.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1869—1870 (нем.)]

Смесь крахмала, сахара, воды, если надо и желатинирующих средств, напр. $CaCl_2$, нагревают и сушат на горячих вальцах, затем тонко размалывают, смешивают с гидрофобным в-вом, напр. с гидрированным хлопковым маслом, вновь нагревают и сушат. Если необходимо, добавляют средства, коагулирующие казеин, напр. к-ту или протеолитич. фермент, антиокислители стабилизаторы и ароматич. в-ва. А. Т.

45498 П. Способ консервирования рыбы и рыбных продуктов. Суэйн (Process of canning fish and products thereof. Swaine Robert L.) [Gorton-Pew Fisheries Co., Ltd]. Пат. США 2680076, 1.06.54

Патентуется способ консервирования рыбных продуктов, включающий введение в консервы (в кол-ве, достаточном для почти полного предотвращения кристаллизации струвита) производного аминополиуксусной к-ты $XN(CH_2COOR)_2$, где R — член группы, включающей H, NH_4, Na, K и Li, а X — член группы, включающей $-CH_2COOR$ и $-C_2H_4N(CH_2COOR)_2$. Г. Н.

45499 П. Консервы из рыбы и крабов и способ производства их. Крейдл, Мак-Фи (Process of canning fish and shell fish and resultant product. Kreidl Ekkehard L., McFee Earl P.) [Gorton-Pew Fisheries Co., Ltd]. Канад. пат. 500718, 16.03.54

В консервы из рыбы и крабов перед закаткой добавляют водорастворимый стекловидный щел. фосфат в кол-ве, равном по крайней мере 50-кратному кол-ву магния, содержащегося в консервах, или гексаметафосфат натрия в кол-ве $\geqslant 0,25\%$ по весу от общего содержания влаги для предотвращения кристаллизации струвита. Г. Н.

45500 П. Обжарка кофе. Оленников (Coffee roasting. Olenikov Sahny). Пат. США 2689795, 21.09.54

Способ включает диспергирование парообразного углеродистого катализатора в сыром кофе, повышение т-ры массы обычным путем, охлаждение и размол обжаренных зерен. Для увеличения массы до первоначального кол-ва прибавляют воду, причем часть ее используют для охлаждения зерен. Катализатор отделяют от зерен после подогревания перед размолом. М. А.

45501 П. Способ облагораживания кофе. Ларсон (Verfahren zur Veredlung von Kaffee. Larson Victor). Пат. ФРГ 893282, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2935 (нем.)]

Сырые бобы кофе обрабатывают водн. р-ром хлорида щел. металла, напр. NaCl, и сахаристого в-ва при повышенной т-ре, напр. при 70°, ~ 10 мин., извлекают из р-ра, сушат в токе воздуха при низкой т-ре и обжаривают при т-ре $\leqslant 250°$. В. Г.

45502 П. Продукт из кофе и способ получения его. Лемонье (Coffee product and process therefor. Lemonnier Pierre). Пат. США 2680687, 8.06.54

Патентуется способ получения ароматич. фракции кофе. Обжаренные зерна нагревают при 25—80° под вакуумом (при остаточном давлении < 20 *мм*) для извлечения ароматич. в-в, после чего фракцию сгущают. В. Г.

45503 П. Способ изготовления кофеинсодержащего кофе из зерновых злаков. Бейттер (Verfahren zur Herstellung von coffeinhaltigem Getreidekaffee. Beitter Helmut). Пат. ФРГ 881301, 29.06.53 [Chem Zbl., 1953, **124**, № 47, 8233 (нем.)]

Замоченное или распаренное зерно сильно обжаривают при ~ 170—190°, охлаждают при добавлении воды или сахарного р-ра и опрыскивают водн. р-ром кофеина при ~ 90—95°. После выпаривания воды из кофеинового р-ра на поверхности зерен их покрывают смоляной глазурью и вновь обжаривают. В. Г.

45504 П. Табачные продукты. Франкенберг (Tobacco products. Frankenburg Walter G. [General Cigar Co., Inc.]. Канад. пат. 491335, 17.03.53

Патентуются следующие табачные продукты, пригодные для курения: 1) продукт, состоящий в основном из измельченного сухого табака и ⩽ 20 вес. % водорастворимого полисахарида, содержащего карбоксильную группу, водн. р-р которого при конц-ии ⩽ 5% имеет вязкость при 25° ⩾ 1500 *спуаз*, и 2) продукт, состоящий в основном из сухого измельченного табака и ⩽ 10 вес. % щел. солей альгиновой к-ты, 2%-ный р-р которой при 25° имеет вязкость ⩾ 1500 *спуаз*, и 2—15 вес. % глицерина. Эти добавки, тщательно смешанные с измельченным табаком, превращают его в связную однородную массу. Для получения такого табачного продукта сухой табак измельчают и смешивают с вязким водн. р-ром связующего в-ва, не влияющего на курительные свойства табака, в соотношении, позволяющем получить однородную пасту без отделения из нее этого р-ра. Пасту формуют и сушат до желаемой степени связности. Г. Д.

45505 П. Способ улучшения и облагораживания табака. Кобер (Verfahren zum Verbessern und Veredeln von Tabak. Kober Bruno). Пат. ФРГ 886264, 13.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 6, 1375 (нем.)]

Листья табака в течение короткого времени обрабатывают р-ром, содержащим SiO_2, который получают смешиванием эквивалентных кол-в разб. к-ты, напр., HCl, и р-ра щел. силиката. П. Д.

45506 П. Способ облагораживания табака. Бачек (Verfahren zur Veredlung von Tabak. Baczek Michael). Швейц. пат. 293094, 1.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 25, 5651 (нем.)]

Табак подвергают воздействию потока воздуха с т-рой 60—70° и относительной влажностью 70—95% до тех пор, пока содержание никотина в нем снизится до желаемого кол-ва. П. Д.

45507 П. Методы обработки табака. Хейл (Methods of treating tobacco. Hale William J.) Verdurin Co.]. Пат. США 2716411, 30.08.55

Патентуется сигарета, у которой табак и сигаретная бумага в большей части ее длины пропитаны активным водорастворимым хлорофиллом. Один конец сигареты не содержит хлорофилла. Г. Д.

45508 П. Дезодорация растворов, содержащих аминокислоты, и образование бродильного аромата в них. Хории (Deodorization of amino-acid solution and imparting fermented aromatic odor to it. Horii Akira, et al). Япон. пат. 5787, 10.11.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 16, 9584 (англ.)]

К соевому соусу, имевшему плохой букет и содержащему 10% общего N и 12% NaCl, была добавлена глюкоза (10%) и споры *Aspergillus oryzae* (0,5%). Обработка производилась при пропускании воздуха со скоростью 3 *л/мин* в течение 40 час. при 25° и при добавлении NaCl (18,5%). После выдержки р-р имел соответствующий бродильный аромат. И. С.

45509 П. Новые пищевые продукты и способ приготовления их. Шовен (Procédé de préparation d'un produit alimentaire nouveau et produits obtenus par ce procédé. Chauvin Rémy) [Institut National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1067425, 15.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 729 (франц.)]

Патентуются новые пищевые продукты и способ приготовления их, состоящий в том, что пыльцу высушивают при т-ре < 40°, очищают провеиванием от сорной примеси и измельчают. После добавления сахара и ароматич. в-в продукт упаковывают в герметически закрытые железные коробки для предохранения от влаги. А. У.

45510 П. Антисептики из масла рисовых отрубей. Коями (Antiseptics from rice-bran oil. Koyama Ryosei). Япон. пат. 4250, 28.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 15, 9024 (англ.)]

Собирают, при прохождении через воздух, фракции рисового масла, отгоняющиеся при нагревании его в течение 2 час. при 150—240° и при 280—300°. Твердые жирные к-ты отделяют от жидких к-т, содержащих в молекуле 6—10 атомов С. С. С.

45511 П. Консервирование пищевых веществ. Кастан (Procédé de conservation des substances d'origine organique. Castan J. F. R.). Англ. пат. 1032826, 6.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5420 (нем.)]

В качестве нового консерванта для мясных, рыбных и плодоовощных продуктов запатентованы в-ва, содержащие бисульфитные соединения альдегидов и их производные. Т. С.

45512 П. Упаковка и способ хранения скоропортящихся продуктов. Айронс, Стантон (Container for and process of preserving perishable foodstuffs. Irons Carroll R., Stanton George W.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 505949, 21.09.54

Гибкий пакет для упаковки пищевого продукта изготовлен из сополимера 90—92% винилиденхлорида и соответственно 10—8% акрилонитрила, в котором субмикроскопич. кристаллиты имеют плоскую ориентацию. Он характеризуется сохранением размеров при нагревании до 50° и усадкой не менее, чем на 30% при нагревании в воде при 85—100°. Т. Л.

45513 П. Упаковка продуктов. Паркс (Packaging commodities. Parks Willis J.) [Owens-Illinois Glass Co.]. Пат. США 2667421, 26.01.54

Патентуется непроницаемый контейнер с герметич. закрывающейся крышкой для упаковки сушеных фруктов. Контейнер содержит окись пропилена под давлением ниже атмосферного. А. К.

45514 П. Слоистый листовой материал для упаковки (Coated sheet material for packaging) [Marathon Corp.]. Австрал. пат. 157053, 1.07.54

Патентуется листовой материал, содержащий по крайней мере один основной лист и поверхностный слой воска. Восковой слой состоит или включает в себя воск, практически не реагирующий с мочевиной, получаемый из парафина или микрокристаллич. нефтяного парафина. Патентуются также изделия из этого материала, напр. ящики для молочных бутылок. С. С.

45515 П. Посуда для приготовления пищи и покрытие ее изолирующим слоем. Эдгар (Food containers and coating therefor. Edgar Albert C.) [Wilson and Co., Inc.]. Пат. США 2685521, 3.08.54

Патентуется способ предупреждения прилипания мясных продуктов во время варки к внутренней поверхности посуды. Поверхность посуды до варки по-

крывают сплошным твердым слоем смеси свиного сала и $\geqslant 5\%$ неполного глицерида жирной к-ты, содержащей в молекуле от 12 до 24 атомов С. С. С.

45516 П. Состав для смазывания консервных банок. Кук (Tin pot oil composition. Cook Willard O.) [United States Steel Corp.]. Пат. США 2710272, 7.06.55

Состав содержит в основном минер. масло с т. всп. $> 260° \geqslant 5$ вес.% жирного масла из группы, включающей пальмовое и касторовое масла, жир животного происхождения, гидрированные кукурузное, хлопковое, кокосовое масла, гидрированный рыбий жир и $\geqslant 0{,}25$ вес. % $SnCl_2$. Г. Н.

45517 П. Мойка оборудования пищевого производства (Cleansing food handling equipment) [Imperial Chemical Industries of Australia and New Zealand, Ltd]. Австрал. пат. 155302, 4.03.54

Патентуется способ мойки и стерилизации оборудования в водн. р-ре, содержащем соль галоидоводородной к-ты и додецилтриметиламмония или соль галоидоводородной к-ты и тетрадецилтриметиламмония или их смесь. Г. Н.

См. также: 42560, 43819, 43822, 43831, 43833, 44281, 44531, 44579, 45240, 45241, 45807; 13147Бх, 13180Бх, 13187Бх, 13195Бх, 13217Бх, 13218Бх, 13312Бх, 13510Бх, 13533Бх, 13543Бх, 13640Бх, 13656Бх, 13688Бх, 14042Бх, 14043Бх, 14046—14049Бх, 14051Бх, 14052Бх, 14055Бх, 14072—14076Бх, 14093—14098Бх, 14102—14104Бх, 14108Бх, 14112Бх, 14114Бх

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

45518. Техническая литература и достижения в области кожевенной промышленности СССР в период 1945—1955 г. Цесельский (Literatura techniczna i osiągnięcia z zakresu przemysłu garbarskiego w ZSRR na przestrzeni lat 1945—1955. Ciesielski Jerzy), Przegl. skòrzany, 1955, **10**, № 9, 199—200 (польск.)

45519. Достижения кожевенной промышленности Советского Союза в области выработки кожи. Ласек (Osiągnięcia garbarstwa radzieckiego w technologii wyprawy skor. Lasek Wiktor), Przegl. skòrzany, 1955, **10**, № 10, 227—230 (польск.)

Отмечаются достижения советских кожевников в области широкого внедрения ускоренных методов дубления жестких кож, в строительстве оснащенных современным оборудованием кожзаводов, в использовании новых видов кожсырья (шкур морских животных), в использовании низкокачественного сырья для получения рядовой кожи, в новых методах хромового дубления и др. М. Л.

45520. Применение ультразвука в кожевенной промышленности. Грегушш, Вахтер (Az ultrahang alkalmazása a böriparban. Greguss Pal, Vachter Janos), Bör és cipötechn., 1955, **5**, № 4, 75—77 (венг.)

45521. Солевые пятна — бактериальные пятна. (Дискуссия о причинах образования пятен на кожевенном сырье). Хаузам (Salzflecken — Keimflecken. (Diskussion über die Ursache der Fleckenbildungen). Hausam W.), Leder, 1954, **5**, № 10, 247—251 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Критически рассмотрены основные положения статьи Кюнцеля и Штирца (РЖХим, 1956, 27700). На основе обзора литературы, лабор. опытов и практич. наблюдений делается вывод о том, что солевые пятна на лицевой и бахтармяной стороне шкуры появляются в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Поэтому предлагается называть эти пятна не солевыми, а бактериальными. И. Э.

45522. Ответ на статью Хаузама «Солевые пятна — бактериальные пятна». Кюнцель, Штирц (Entgegnung zu den vorstehenden Ausführungen von W. Hausam «Salzflecken — Keimflecken». Küntzel A., Stirtz T.), Leder, 1954, **5**, № 10, 251—254 (нем.)

Авторы возражают против утверждения Хаузама (см. пред. реф.) о бактериальном происхождении солевых пятен на кожевенном сырье и доказывают правильность своей гипотезы происхождения указанных пятен. Гистологич. исследование шкуры и голья на месте пятен показывает, что между волокнами коллагена находятся гранулированные, растворимые в к-тах включения, причем в этих местах отсутствуют бактерии. Встречающиеся на бахтарме бактерии не являются причиной появления пятен. По мнению авторов, указанные включения представляют собой продукты взаимодействия солей щел.-зем. металлов из консервирующих средств с продуктами автолитич. расщепления остатков крови, содержащей Fe и P. И. Э.

45523. Развитие химии коллагена за 50 лет. Хайбергер (A half century of progress in collagen chemistry. Highberger John H.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1953, **48**, № 12, 704—719 (англ.)

Доклад на юбилейном заседании Американского общества химиков-кожевников, в котором приведен обзор исследований по аминокислотному составу коллагена, моделей, предложенных для объяснения строения коллагена, и электронномикроскопич. исследований коллагена и проколлагена. Разбирается значение исследования структуры для объяснения механизма дубления. Библ. 48 назв. С. Б.

45524. Теплота смачивания коллагена, кожи и других органических волокнистых материалов. Канаги (Heats of wetting of collagen, leather, and other organic and fibrous materials. Kanagy Joseph R.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1954, **49**, № 10, 646—658 (англ.)

Калориметрическим методом определяли теплоту смачивания ряда материалов. Интегральная теплота смачивания в *кал/г*: коллагена 37,1, гольевого порошка, дубленого формальдегидом, 33,9, дезаминированного гольевого порошка 30,9, хромовой кожи 31,5, хромрастительной кожи 25,2, кожи растительного дубления 21,7, вискозного волокна 21,4, шерсти 20,8, шелка 13,7, хлопка 11,2, ацетатного волокна 8,6, найлона 6,6, стеклянного волокна 0,5. Было установлено, что интегральная теплота смачивания исследованных материалов пропорциональна кол-ву влаги, сорбируемой ими в атмосфере с относительной влажностью 65%. Были также рассчитаны дифференциальные теплоты смачивания при влажности материалов 0—16%. Высказываются соображения о механизме и причинах различия сорбции влаги различными волокнистыми материалами. И. Э.

45525. Изучение образования поперечных связей при реакции глиоксаля с коллагеном. Слейхтер, Лоллар (A study of the glyoxal-collagen reaction as it contributes to cross-linking. Sleichter George M., Lollar Robert M.), J. Amer. Leather Chemists' Assoc., 1954, **49**, № 6, 414—422 (англ.)

Исследовался процесс обработки коллагена глиоксалем, который известен как дубящее в-во, хотя механизм этой р-ции мало изучен. Показано, что обработка коллагена глиоксалем приводит к образованию новых и более прочных поперечных связей, благодаря чему увеличивается гидротермич. устойчивость коллагена и прочность волокна. С. Б.

45526. **Регенерация тузлучного рассола сернокислым алюминием.** **Анфимов А., Кузьменко Л.,** Мясная индустрия СССР, 1955, № 4, 13—15

Проверена возможность регенерации тузлука р-ром $Al_2(SO_4)_3$. Установлено, что р-р $Al_2(SO_4)_3$ следует добавлять из расчета 0,1 *г* $Al_2(SO_4)_3$ на 1 *л* тузлука, при этом кол-во микроорганизмов в рассоле уменьшается до минимума, и он становится чистым и прозрачным. Регенерация тузлучных рассолов с помощью $Al_2(SO_4)_3$ приводит к значительной экономии и повышает качество шкур. Представлена схема расположения оборудования регенерационного отделения. А. П.

45527. **О взаимодействии дубящих солей с желатиной. Сообщение 1. О характере взаимодействия сульфатов алюминия, трехвалентных железа и хрома с желатиной и о связи его с дубящим эффектом.** **Арбузов Г. А., Шипков П. Ф.,** Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1954, сб. 4, 72—80

Изучено сравнительное действие р-ров сульфатов алюминия, трехвалентного железа и хрома на студни желатины и коллаген в зависимости от конц-ии р-ров солей и их основности. Применялись 10,5 и 1%-ные р-ры солей, а также 1 и 10%-ные р-ры желатины. Показано, что коагулирующая способность всех трех солей сильно повышается с увеличением основности. Наибольшую коагулирующую способность имеет сульфат окисного железа, за ним следует сульфат хрома и наименьшую—сульфат алюминия. При работе с 1%-ным р-ром желатины коагуляция происходит при основности для соли железа 5—10%, для соли хрома 20%, для соли алюминия 30%. Взаимодействие солей различной основности с 10%-ными р-рами желатины проявляется в студнеобразовании с повышением т-ры плавления студня, студнеобразовании с одновременной коагуляцией и коагуляции. Тип взаимодействия зависит от рода соли и от основности. Дубление голья указанными р-рами различной основности показало, что т-ра сваривания полученных кож при дублении сульфатом алюминия возрастает с увеличением основности, превышая, однако, т-ру сваривания голья только при высокой основности соли (40%). Величины кажущегося уд. веса и коэфф. съеживания, равные тем же величинам для голья, указывают на незначительный дубящий эффект. При дублении голья сульфатом окиси железа при основности выше 25%, т-ра сваривания падала, а коэфф. съеживаемости увеличивался. Дубление сульфатом хрома при всех исследованных основностях значительно повышало т-ру сваривания и коэфф. съеживания кожи. Автор считает повышение т-ры сваривания следствием скрепления частицами дубящей соли белковых частиц в трехмерные молекулы, а повышение коэфф. съеживания — явлением, не связанным со скреплением белковых молекул и обусловленным лишь отложением между белковыми частицами каких-либо в-в, мешающих их взаимному склеиванию при высушивании. С. Б.

45528. **О взаимодействии дубящих солей с желатиной. Сообщение 2. Взаимодействие сульфатов трехвалентных хрома и железа со студнями желатины различной концентрации.** **Арбузов Г. А., Старосельский П. И., Курбатова Л. Г.,** Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой промышленности, 1954, сб. 4, 81—92

Эффективность молекулярного скрепления при взаимодействии минер. дубящей соли с белком может зависеть от: 1) кол-ва белковых цепей, взаимодействующих с одним атомом металла в его комплексной соли, и 2) кол-ва белковых цепей, вступающих во взаимодействие со всей частицей дубящей соли, т. е. от кол-ва атомов металла, образующих дубящую комплексную частицу. Влияние этих факторов изучалось по изменениям т-ры плавления студня при дублении р-ров желатины разных конц-ий хромовыми и железными солями (10, 8, 6 и 4%). Т-ру плавления желатиновых студней определяли при помощи специально разработанного прибора. Приводится схема и описание этого прибора. Показано, что т-ра плавления 10%-ных студней, задубленных солями хрома различной основности, меняется в относительно малых пределах (110—124° при основностях от —50 до +40%), а при студнях меньшей конц-ии наступает резкое падение т-ры плавления при определенной основности. По точкам перегиба кривых т-ры плавления можно судить о размере дубящей частицы, способной к сшиванию белка. Изменение конц-ии студня рассматривается при этом как изменение расстояний между белковыми цепями. С увеличением основности хромовой соли размер частицы увеличивается (олификация). Строение частицы хромовой соли при укрупнении объемное, а не линейное. Разбавление р-ров хромовой соли влечет за собой укрупнение дубящей частицы в результате сдвига гидролиза. При значительном разбавлении, а следовательно при сильном гидролизе, т-ра плавления студня с увеличением основности сначала повышается, а затем понижается (8 и 6%-ные студни). Подъем т-ры плавления является следствием увеличения размера дубящих частиц, падение же объясняется понижением активности атома хрома в комплексе сверх оптимума при дальнейшем росте частицы. Изучение дубления студней солями железа показывает, что дубящие агрегаты соли железа непрочны, в них отдельные частицы укрупнены за счет агрегатных связей, разрушающихся при повышении т-ры. С. Б.

45529. **Замена хромирования хромсульфитцеллюлозной обработкой при производстве жестких кож.** **Оврущкий М. Ш., Пугач Е. Д.** Науч.-исслед. тр. Укр. н.-и. ин-та кож.-обув. пром-сти, 1955, № 7, 52—62

Излагаются результаты работы по замене хромирования хромсульфитцеллюлозной обработкой при произ-ве жестких кож хромрастительного метода дубления. Установлено, что при такой замене повышается толщина и стойкость жестких кож, особенно пол и воротков, причем расход дубителей уменьшается. При дублении этим методом воротков выход из них рантовых стелек увеличивается. И. Э.

45530. **Основные правила дубления.** **Томишек** (Základni pravidla pro třislo inéni. Tomišek Miroslav), Kožařstvi, 1955, 5, № 8, 144—146 (чеш.)

Описано влияние следующих основных факторов на качество кожи растительного дубления: плотности дубильного р-ра, содержания в нем солей, кислотности р-ра, доброкачественности экстракта, длительности дубления, типа дубителя и т-ры. Все эти факторы связаны между собою, и необходимо подбирать их так, чтобы они дали наилучший результат. Особое внимание нужно обратить на подбор смеси дубителей. З. Б.

45531. **Возможности использования синтетических продуктов в кожевенном производстве.** **Куарк** (How tanners can use plastics to compete against plastics. Quarck Rolf), Leather and Shoes, 1954, 128, № 19, 41; Australas. Leather Trades Rev., 1955, 51, № 612, 8 (англ.)

Для успешной конкуренции с синтетич. материалами кожевники должны применять в произ-ве кожи синтетич. смолы. В настоящее время есть возможность, применяя синтетич. дубители, получать кожу с такой же носкостью как резина при меньшем весе (~ в 2 раза). Комбинируя растительные дубители с синтанами, можно в течение нескольких часов получать кожу со свойствами растительной, но с термостойкостью хромовой. Можно также комбинировать хромовые соли с синтанами, получая кожу, имеющую свойства кожи как растительного так и хромового дубления. И. Э.

45532. Лаковые кожи. Здыбевский (Skóry lakierowe. Zdybiewski Marian), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 2, 36—39 (польск.)

Для получения хороших результатов при изготовлении лаковых кож необходимо, наряду с тщательным выполнением операций по отделке, соблюдение следующих условий: подбор подходящего сырья, золение с миним. кол-вом извести, дубление хромовыми солями средней основности, жирование кож эмульсиями, не содержащими минер. масел, умеренное обезжиривание полуфабриката, соответствующий метод приготовления лака и правильная сушка. Лаковые кожи выпускаются с гладким (обувные) или с тисненным (галантерейные) лицом. Приводятся методики варки и нанесения лака. М. Л.

45533. Замечание к статье Мауте: «Новое в производстве кожи». Раде (Bemerkung zu dem Artikel «Wandlungen des Leders» von G. Mauthe. Rahde U.), Leder, 1955, **6**, № 6, 133 (нем.)

На основании многочисленных совместных опытов кожевенных з-дов и обувных ф-к удалось удовлетворительно решить проблему стойкости окраски кож к трению при повышенной т-ре и действию горячего утюга путем применения особых термостойких связующих материалов (Kasiplastbinders). При добавлении этих материалов к покрывным краскам получается отделка кожи, выдерживающая обработку при 180—200°. Другой материал (Cellsika-Glanztop) дает высокую устойчивость к действию ацетона, обеспечивающую чистку ацетоном на обувной ф-ке. Вклейка носков ацетоновым клеем также не вредит этой отделке. См. РЖХим, 1956, 21251. М. А.

45534. Отличие лака от лаковой эмульсии. Шур (What is a lacquer? How does it differ from a lacquer emulsion? Shoer Paul), Leather Manufact., 1955, **72**, № 3, 53—56 (англ.)

Краткое сравнительное описание нитроцеллюлозных и эмульсионных нитроцеллюлозных (разбавляемых водой и разбавляемых органич. р-рителями) покрывных лаков и красок для кожи. И. Э.

45535. Методика измерения жестких кож. Овечкин Е. С., Град Н. Е., Кравченко А. Д., Ирлинский Д. Н., Ципенюк А. Я., Научн.-исслед. тр. Укр. н.-и. ин-та кожевенно-обувной пром-сти, 1954, № 6, 131—163

45536. Исследования в области анализа дубящих хромовых растворов при помощи ионообменных смол. I. Реакции между оксалатохромиатами и анионообменными смолами. Иноуэ, Кавамура (Some fundamental studies on the analysis of chrome tanning liquors by means of ion-exchange resins. I. The reactions between oxalato-chromiates and anion exchange resins. Inouye Y., Kawamura A.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1954, **49**, № 10, 678—694 (англ.)

Изучено взаимодействие между р-рами оксалатохромиатов (диоксалатохромиат калия и триоксалатохромиат калия) и анионообменными смолами амберлит IR-4B и IRA-400, переведенными в соли при помощи различных к-т. Наиболее эффективно обмен происходит при применении слабоосновной смолы IR-4B в форме соли с одноосновной алифатич. к-той, особенно уксусной. Установлено, что способность к обмену меняется в зависимости от характера к-ты, примененной для образования соли смолы. На результаты ионообменного анализа оказывают влияние кол-во кислотных групп, связанных в комплексе, т-ра во время пропускания р-ра через смолу, различия в характере смолы. Делается вывод о том, что определять заряды хромовых комплексов при помощи анионообменных смол затруднительно. И. Э.

45537. Изучение таннидов методом хроматографии на бумаге. Часть 1. Изучение некоторых факторов хроматографии таннидов. Осима, Накабаяси, Хада, Мацуяма (タンニンのペーパークロマトグラフィー. 其の 1. 基礎的諸条件の檢討. 大島康義, 中林敏郎, 波田典正, 松山晋), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc., Japan, 1954, **28**, № 8, 618—621 (япон.; рез. англ.)

Для хроматографии на бумаге таннидов рекомендуются применение $FeCl_3$ в качестве окрашивающего реагента и наблюдение в УФ-свете. Фильтровальную бумагу нужно промывать разб. р-ром HCl (для освобождения от влияния золы). Из многих испытанных систем р-рителей наиболее полезными для двухмерной хроматографии таннидов оказались смеси: бутиловый спирт, уксусная к-та, 1%-ный р-р $NaHSO_3$, фенол, насыщ. 1%-ным р-ром $NaHSO_3$, и 1%-ный р-р $NaHSO_3$, насыщ. фенолом. П. Ф.

45538. Дубильный экстракт из еловых шишек. Зюсер, Александреску, Ганя (Extract tanant din conuri de molid. Süszer A., Alexandrescu G., Ganea G.), Rev. chim., 1955, **6**, № 9, 465—466 (рум.; рез. русс.)

Извлечение дубильных в-в из еловых шишек проводилось в полупроизводственных условиях. Полученный дубильный экстракт (ДЭ) после сульфитирования и добавления синтана не дает при стоянии осадков при любых конц-иях. Средний состав ДЭ (в %): влаги 62—64, таннидов 24—25, нетаннидов 11—12, нерастворимых 0,5—0,7. ДЭ из еловых шишек по качеству выдубленной кожи не уступает остальным растительным ДЭ, а стоимость его на 20—25% ниже стоимости экстракта из еловой коры. Еловые шишки содержат 10% таннидов. Одно дерево дает в год 10—20 *кг* шишек. Подчеркиваются экономич. преимущества использования еловых шишек в качестве сырья для получения ДЭ. Г. М.

45539. Дубители. VI. Дальнейшее исследование фракций дубильного экстракта квебрахо. Керби, Уайт (Tannins VI. Further examination of fractions of quebracho tannin extract. Kirby K. S., White T.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1954, **38**, № 7, 215—222 (англ.)

Шесть ранее полученных фракций экстракта квебрахо были исследованы хроматографич. методом (при помощи колонки SiO_2), а также путем ацетилирования. Оба способа показали возможность разделения фракций на многие компоненты, среди которых обнаружены сахара (рамноза, ксилоза, арабиноза и глюкоза). Исследование поглощения УФ-части спектра в ацетилированных фракциях показало, что значительная часть кислорода находится в форме эфирных связей. Описаны методики хроматографич. исследования и ацетилирования. Часть V см. РЖХим., 1956, 11606. П. Ф.

45540. Фильтрование растворов дубителей. Литтен (Note on the filtration of tannin solutions. Litten H. A.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1955, **39**, № 9, 300—301 (англ.)

Предложен прибор для фильтрования р-ров дубителей через фильтровальные свечи. Этот прибор предохраняет р-ры от окисления и испарения, особенно при медленном фильтровании. М. Л.

45541. Возможность оценки синтетических дубителей — заменителей таннидов. II. Рейх, Вингенрот (Bewertungsmöglichkeiten synthetischer Austauschgerbstoffe (II). Reich G., Wingenroth R.), Dtsch. Schuh-und Lederzeitschrift, 1955, **9**, № 3, 86—87 (нем.)

Рассматриваются способы фракционного высаливания, оценки поглощения и связывания дубящих частиц синтанов, значение условий опытного дубления. В порядке обсуждения предлагаются методики: опыт-

ного дубления при разных кол-вах дубителя и различных pH; определения кислотности (титрованием до pH 6); оценки поглощения и связывания по определению вымываемых; фракционного высаливания; оценки прокраса кожи синтанами (за 24 часа). Часть I см. РЖХим, 1956, 24398. П. Ф.

45542. **Производство желатины. Русло** (Fabrication de la gélatine. Rousselot Albert), Chimie et industrie, 1955, **74**, № 4, 669—680 (франц.)

Краткое описание сырья, процессов произ-ва, технологич. контроля и областей применения желатины. И Э.

45543 П. **Способ обезволашивания и одновременного мягчения предварительно обработанных или необработанных щелочами шкур с помощью триптаз плесневых грибков** (Verfahren zum Enthaaren und gleichzeitigen Beizen von geweichten, alk alkalisch oder nicht alkalisch vorbehandelten Häuten und Fellen mit Schimmelpilztryptase) [Röhm und Haas, G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 896983, 16.11.53 [Leder, 1954, **5**, № 9, 233 (нем.)]

К р-рам триптаз, кроме указанных в основном патенте ФРГ 888740 (РЖХим, 1956, 18047) окислителей, добавляют $NaHSO_3$, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$ или другие серусодержащие соединения, а также смачивающие в-ва. Напр., шкуру яловки после отмоки обрабатывают в 200% воды с 1,5% триптаз, 0,5% $NaNO_2$, 0,5% Na_2SO_3 и 6% соды при pH 9—10. И. Э.

45544 П. **Способ получения устойчивых дубящих растворов. Екель** (Verfahren zur Herstellung haltbarer gerbend wirkender Losungen. Jokel Otto Ch.). Пат. ФРГ 901695, 14.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4764—4765 (нем.)]

Способ получения устойчивых к старению дубящих р-ров состоит в растворении дубящих в-в в смеси р-рителей, состоящей из эфира, соответствующих ему спирта и органич. к-ты и воды. Смесь содержит кол-ва компонентов, соответствующие установившемуся равновесию примененного эфира по закону действующих масс при данной т-ре, т. е. кол-ва компонентов, примененных для получения смеси, должны рассчитываться так, чтобы они соответствовали ур-нию: (мол.конц-ия к-ты)$\times$ $\times$ (мол. конц-ию спирта)/ (мол. конц-ию эфира) $\times$ $\times$ (мол. конц-ию воды) = K и так, чтобы сумма произведений из мол. конц-ии и мол. веса каждого из компонентов была равна 100. В качестве дубящих в-в применяют синтетич. дубители, растительные дубители или соединения дубителей с борной к-той. При получении устойчивого к старению р-ра можно применять при растворении отдельные составные части смеси р-рителей и добавлять к охлажденным р-рам недостающие составные части смеси в требуемых для установления равновесия кол-вах. П. Ф.

45545 П. **Метод модифицирования кислородсодержащих реакционноспособных продуктов конденсации. Химмен, Веглер** (Verfahren zur Modifizierung von sauerstoffhaltigen, reaktionsfähigen Kondensationsprodukten. Himmen Eugen, Wegler Richard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 906146, 11.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8267 (нем.)]

Для получения продукта, пригодного для жирования кожи, предложен метод модифицирования кислородсодержащих, реакционноспособных продуктов конденсации ароматич. или ароматически-алифатич. углеводородов или их производных с CH_2O (реакционная способность которых основана на присутствии в них ацетальных и (или) эфирных групп) последующей обработкой этих продуктов конденсации фенолами, спиртами, кислыми или нейтр. сложными эфирами в присутствии отбельных земель, напр. фуллеровой земли, флоридина, инфузорной земли и т. п. Напр., нагревают 36 ч. ксилолоформальдегидной смолы (содержание $O_2 \sim$ $\sim$ 10,5%), 25,7 ч. фракции с т. кип. 144—166° из смеси высших жирных спиртов и 0,9 ч. отбельной земли до 185° при помешивании и через 3 часа отделяют отбельную землю на нутч-фильтре. Продукт р-ции представляет собой жидкость, растворимую в лигроине. При применении многоосновных к-т могут быть получены высокоплавкие трехмерные продукты, а также кислые смолы, содержащие карбоксильные группы. Л. Ф.

45546 П. **Переработка отработанного сульфитного щелока. Расселл, Крейг, Берд, Медер** (Treatment of waste sulphite liquor and products thereof. Russel John K., Craig David, Byrd Gerald J., Maeder Richard L.) [Lignosol Chemical Ltd]. Канад. пат. 505355, 24.08.54

К отработанному сульфитному щелоку, содержащему SO_2 и CaO в отношении, равном 1,14 (или прибавлением SO_2, доведенного до эквимолярного соотношения), добавляют NH_4OH, $Mg(OH)_2$ или NaOH до pH щелока не менее 6,5 (или при прибавлении $Mg(OH)_2$ до pH не менее 6) и осаждают моносульфит Ca. Осадок удаляют, а жидкость концентрируют до содержания 50% твердого в-ва. Концентрат содержит $\sim$ 60% лигносульфоната NH_4, Mg или Na и может быть использован в качестве дубящего в-ва или клея. Л. Р.

45547 П. **Клей. Корнуэлл** (Adhesives. Cornwell Earl D.) [Armour and Co.]. Канад. пат. 504106, 6.07.54

Способ получения термореактивного жидкого клея состоит в приготовлении сухой смеси порошкообразного гемоглобина, наполнителя (напр., муки из скорлупы грецких орехов), сырой сиенны, перекиси бария и иногда небольших кол-в масла из нефти парафинового основания; отдельно приготовляется смесь этиленгликоля, этилендиамина, параформальдегида, этилмеркурфосфата, трибутилфосфата; к сухой смеси добавляется вода и обе части клея перемешиваются. Б. К.

См. также: 44434, 44534, 44536, 45831; 13147Бх, 13154Бх, 13161—13163Бх, 13194Бх, 13235Бх, 13250Бх, 13252Бх, 13253Бх, 13257Бх, 13263Бх, 13265Бх, 13596Бх

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

45548. **Силикагель и его промышленное применение. I. Свойства и методы получения силикагеля. Кастро-Рамос, Ности-Вега** (El gel de sílice y sus aplicaciones industriales. I. Castro Ramos Rosalino, Nosti Vega Manuel), Rev. cienc. apl., 1954, **8**, № 1, 11—17 (исп.)

Обзор. Библ. 70 назв. З. С.

45549. **Гидротермиты (теплоразвивающие смеси). Тихменев М. Г.**, Сб. статей Моск. высш. техн. уч-ща, 1955, **36**, 37—40

Описаны смеси, реагирующие с водой с выделением тепла. Приведены составы шести гидротермитов, напр. (в г): $CuSO_4$ 480, Al-порошка 54, Al-стружки 54, NaCl 100 и H_2O 350, доливаемой постепенно. Описаны свойства гидротермитов, возможности их применения и устройство для них патронов. С. Т.

45550 П. **Производство активированного угля** (Production of activated carbon) [Metallgesellschaft A.-G.]. Австрал. пат. 160013, 16.12.54

Активированный уголь, применяемый как катализатор или носитель катализатора при частичной газификации углеродсодержащих в-в (УСВ), получают из порошкообразного или мелко гранулированного УСВ, смешанного с активирующими газами или парами. Смесь пропускают через один или несколько слоев

формованных (или неформованных) тел, в которых частично газифицированные УСВ отделяются от газа и используются как активированный уголь. Ю. Г.

45551 П. Способ повышения прочности и устойчивости катализаторов. Штеттер (Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit und Beständigkeit katalysierender Körper. Stetter Georg). Пат. ФРГ 884350, 27.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 24, 5368 (нем.)]

Катализаторы, особенно металлич., получают (напр. посредством термич. обработки) в виде монокристаллов (МК). В данном случае МК может быть только ядро катализатора. МК может быть покрыт каталитически действующим слоем (напр., слой Pt или Pt-Rh на МК W). Так как рекристаллизация больше не может происходить то, проволочки, состоящие из монокристаллич. катализаторов, остаются при повышенных т-рах в первоначальном состоянии и в первоначальном натяжении. Г. Р.

45552 П. Удаление сульфата из кремнеглиноземного катализатора. Барал, Вильсон (Sulfate removal from silica-alumina catalyst. Baral Leon L., Wilson Charles P., Jr) [The Davison Chemical Corp.]. Пат. США 2684340, 20.07.54

Катализатор, содержащий 20—24% Al_2O_3 и небольшое кол-во сульфата, получают осаждением силикагеля из р-ра силиката щел. металла. Осадок пропитывают р-ром $Al_2(SO_4)_3$ так, чтобы конц-ия Al_2O_3 составляла 20—24%. Пропитанный гель нейтрализуют для осаждения глинозема, сушат, промывают подкисленной водой и водн. р-ром аммиака (для удаления растворимых солей) и вновь сушат гель. И. Ф.

45553 П. Процесс улучшения каталитических свойств фтористого алюминия и продукта из него. Кафи, Миллер (Process of improving the catalytic properties of aluminum fluoride and product thereof. Calfee John D., Miller Charles B.) [Chemical and Dye Corp. Allied]. Пат. США 2681267, 15.06.54

AlF_3 в виде кристаллов размером радиуса < 500 A контактируют с газом, содержащим свободный O_2 при 400—600° в течение 0,5—8,5 час. К. К.

45554 П. Приготовление фосфорно-кислых кремнистых катализаторов, содержащих олово или свинец. Белявский, Мавити (Production of tinor-lead containing phosphoric acid-siliceous catalyst. Bielawski Mitchell S., Mavity Julian M.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2692242, 19.10.54

Кремнистый адсорбент (≤50 вес. %) смешивают с H_3PO_4 и 0,5—10 вес. % окисей, гидроокисей и солей Sn и Pb. Полученную смесь гранулируют и прокаливают при 260—537° с образованием твердого катализатора. Ю. Г.

45555 П. Золи. Старк (Sols. Stark Henry M.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 502322 11.05.54

Для приготовления водн. золей $Al(OH)_3$ с повышенной устойчивостью к желатинизации и изменению вязкости пептизированную на вид однородную, водн. суспензию, содержащую 1—10% (лучше 2—6%) Al_2O_3 в виде колл. гидратированных частиц, подвергают быстрому замораживанию. Полученную твердую массу затем оттаивают. В. Ш.

45556 П. Люминесцентный продукт, содержащий индий и способ его производства. Мидлтон, Рейнолдс, Пит (Phosphor product containing indium and method of producing same. Middleton Arthur E., Reynolds Donald C., Peet Charles S.) [The Consolidated Mining and Smelting Co.]. Пат. США 2676112, 20.04.54

Люминофор, состоящий в основном из кристаллич. сульфида In в форме шпинеля и кристаллизующего агента из неблагородных металлов. Последний состоит из $MgCl_2$, $MgCl_2$ и $NaCl_2$, $MgCl_2$ и NaBr, MgF_2 и NaCl, MgF_2 и NaBr, $MgCl_2$ и KBr, $MgCl_2$ и KCl, MgF_2 и KBr и MgF_2 и KCl, и берется в кол-ве 0,01—10%, достаточном для образования кристаллич. решетки в сульфиде In и абсорбции активатора. Активатор содержит один из металлов: Cd, Cu, Au, Pb, Li, Mn, Ag, Zn, Sn, редкоземельные металлы и их галогениды, нитраты, нитриды, окислы, сульфаты, сульфиды, а также 0,001—0,1% активатора из неблагородных металлов, необходимого для образования основных флуоресцентных центров в кристалле. Ю. Б.

45557 П. Метод образования люминесцентного экрана. Ларак (Method of forming a phosphor screen. Larach Simon) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2710262, 7.06.55

Для образования люминесцентного экрана на подложку наносят слой смеси спирта с эфиром, причем спирт имеет плотность близкую к плотности метанола. На этот слой распределяется суспензия тонкодисперсного люминофора (сульфид магния, активированный Sb). Частицы люминофора осаждаются через этот слой, который затем удаляют с подложки. В. Ш.

45558 П. Способ получения металлических пленок на пластических основаниях. Херитидж (Provision of metallic films on plastic bases. Heritage R. J.) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 719779, 8.12.54 [Prod. Finishing, 1955, 8, № 1, 96 (англ.)]

Металлическое покрытие (П) осаждают на подслой, имеющий глазурованную поверхность (стекло, керамика и пластмасса). Способ нанесения П и подслой выбирают таким образом, чтобы получить слабую адгезию П к подслою. П покрывают лаком на основе полиметилметакрилата или полихлорвинила, растворенного в соответствующем органич. р-рителе. Слой лака имеет толщину, достаточную для получения (после сушки) пленки с достаточной прочностью. Затем систему пластмасса-металлич. П отделяют от подслоя с получением необходимого материала. На подслой наносят П из Ag, Au или Pt. Е. З.

45559 П. Производство ультрамарина. Бирдсли, Уайтинг (Manufacture of ultramarine. Beardsley Alling P., Whiting Stanley H.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 507116, 9.11.54

Предлагается осуществлять брикетирование (Б) сырой ультрамариновой массы до обжига, для чего к ней добавляется связующее в-во. Вода также может быть связующим в-вом, но при этом необходима быстрая сушка брикетов до того, как произойдет гидратация какого-либо компонента смеси. Процесс может быть осуществлен без введения добавок путем нагрева смеси до т-ры плавления заключающейся в ней S с последующим Б. Б может подвергаться масса также перед вторичным (окислительным) обжигом. Р. Ф.

45560 П. Производство вторичного ультрамарина из первичного. Бирдсли, Уайтинг (Production of secondary ultramarine from primary ultramarine. Beardsley Alling P., Whiting Stanley H.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 507117, 9.11.54

Патентуется применение SO_2 в качестве окисляющего агента во 2-й стадии обжига высокосернистого ультрамарина при отсутствии в газах заметных кол-в O_2, паров H_2O или крепких к-т. Обработка при помощи SO_2 может быть осуществлена либо в конце окисли-

тельного процесса, либо в течение всей 2-й стадии обжига. Ультрамарин содержит в конце процесса 10% связанной S. Для удаления из процесса образующихся паров S к SO_2 добавляется инертный газ. Р. Ф.

45561 П. **Производство ультрамарина. Бирдсли, Уайтинг** (Manufacture of ultramarine. Beardsley Alling P., Whiting Stanley H.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 507118, 9.11.54

Патентуется двухстадийный процесс произ-ва прочного высокосернистого «вторичного» ультрамарина (У), при котором в 1-й стадии обжига при т-ре $\leqslant 750°$ масса предохраняется от химически активных газов, затем охлаждается и во 2-й отдельной стадии подвергается окислительному обжигу при 200—550° (лучше 400—550°). Охлаждение в начале 2-ой стадии при видоизменении процесса осуществляется до тех пор, пока сульфиды «первичного» У не будут полностью окислены. При этом от 1/7 до 1/8 связанного натрия в «первичном» У должна превратиться в сульфат. Р. Ф.

45562 П. **Производство ультрамарина. Круппа, Марлоу** (Manufacture of ultramarine. Kruppa William J., Marlowe George J.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 507123, 9.11.54

Обжиг неспекающейся ультрамариновой смеси осуществляется в газонепроницаемой электрич. печи сопротивления с угольными электродами при т-ре первичного обжига вплоть до окончания р-ции, затем первичный ультрамарин охлаждают холодным инертным газом до т-ры, при которой производят частичное окисление его окислительным циркулирующим газом с образованием вторичного ультрамарина, далее его охлаждают и выгружают. S, улетучивающаяся в процессе обжига, улавливается. Угольные электроды покрываются тонким слоем Na_2SiO_3. Р. Ф.

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

45563. **Аэрированные элементы. Грубич** (Über, Belüftungselemente. Grubitsch Heribert), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 5, 752—764 (нем.)

Дискуссия по вопросам коррозии Fe в нейтр. аэрированных р-рах. Автор считает, что процесс происходит в диффузионной области. Ф-ла Фишера применима только тогда, когда рассматривается процесс с постоянными значениями электролитов, сопротивления и материала электродов, а изменяются поверхность, конц-ия деполяризатора и толщина диффузионного слоя. Значение диффузионного тока подчиняется закону Ома и сильно зависит от степени обработки катода. При расчете потери веса катода в кулонах установлено, что она является суммой измеренного и рассчитанного коррозионного тока. С. К.

45564. **Электрохимическое исследование механизма коррозии в присутствии сероводорода. Юинг** (Electrochemical studies of the hydrogen sulfide corrosion mechanism, Ewing Scott P.), Corrosion, 1955, **11**, № 11, 51—55 (англ.)

Указывается, что э. д. с. процесса коррозии Fe в р-ре H_2S, не содержащем кислорода, зависит только от активности H_2S в р-ре и парциального давления молекулярного водорода. Зная pH кислых солевых р-ров и содержание в них H_2S, легко можно определить защитный потенциал Fe в этих р-рах. Исследование показало хорошую сходимость между расчетными и практич. данными. С изменением pH р-ра при постоянстве содержания H_2S, при значениях $pH > 7$ наблюдается резкое уменьшение скорости коррозии Fe. В р-рах с высоким pH, где конц-ия ионов S^{2-} выше, чем Fe^{2+}, выделение FeS происходит близко от анодных участков, благодаря чему скорость коррозии Fe в таких р-рах падает. В отношении Cu_2S аналогичное явление наблюдается в слабокислых р-рах. Лабор. испытания показали, что очень тонкий слой Cu на стали, быстро превращающийся в Cu_2S, заметно снижает коррозию стали. И. Л.

45565. **Потенциал пробоя пассивных сплавов железо-хром в сульфатных растворах. Мазинг, Хёйман, Еспер** (Das Durchbruchspotential passiver Eisen-Chrom-Legierungen in Sulfatlösungen. Masing Georg, Heumann Theo, Jesper Heinz), Arch. Eisenhüttenwesen, 1954, **25**, № 3/4, 169—180 (нем.)

Исследование поведения Fe-Cr-сплавов в области «потенциалов пробоя» E_d, соответствующих переходу от пассивного состояния к активному анодному процессу, в р-рах 1,0 н. KCl, 0,1 и 1,0 н. H_2SO_4 в условиях свободного доступа воздуха и при 20,45 и 70° показало, что основным анодным процессом в указанной области поляризации для чистого Fe является выделение O_2, в то время как чистый Cr количественно переходит в р-р в виде Cr^{6+}-ионов. У низколегированных Fe-Cr-сплавов анодный ток расходуется на выделение O_2, при этом образуются Fe^{3+}- и Cr^{6+}-ионы. Доля последних процессов в общем балансе тока возрастает при увеличении содержания Cr. При малой плотности тока растворение таких сплавов происходит без одновременного выделения O_2. Величина E_d при содержании Cr в сплаве $\sim 20\%$ снижается приблизительно на 0,5 *в*. В р-рах H_2SO_4 при всех т-рах и в 1 н. KCl при 70° установлено новое явление, которому авторы дают название «вторичной пассивацик» (ВП). ВП выражается в скачкообразном увеличении потенциала примерно на 0,5 *в* после того, как i достигнет крит. значения, и обнаруживается в пределах определенной группы Fe-Cr-сплавов. Содержание в них Cr, зависящее от природы р-ра и т-ры, составляет 10—30%. Как показывают кривые ток-потенциал, обладающие гистерезисной петлей, эффект ВП необратим. На нижней ветви петли идет активное растворение Fe и Cr, на верхней ветви его сменяет выделение O_2. Авторы приводит данные о зависимости ВП от содержания Cr в сплавах, условий т-ры и природы р-ра, не анализируя возможной причины этого эффекта. А. Ш.

45566. **Скорость пассивирования и потенциал сплава Х28Т3 в растворах серной кислоты. Литвинова Е. И.**, Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 12, 1285—1290

Исследование сплава Х28Т3 с 29% Cr, 3% Ti и 1% C и для сравнения такого же сплава (Х28) без добавки Ti в 4 и 5 н. р-ре H_2SO_4 при комнатной т-ре в условиях неподвижного р-ра при перемешивании р-ра мешалкой (до 2000 об/мин), под струей, в р-ре под вакуумом и в р-ре с добавками H_2O_2, хлорной и сернокислой меди показало, что пассивация сплава Х28Т3 характеризуется полной хим. стойкостью и повышением потенциала до 0,24 *в*. Это состояние сохраняется в присутствии ионов Cl и Cu. Пассивность наступает тем быстрее, чем больше приток кислорода в р-р. На более грубой поверхности пассивация протекает быстрее, чем на полированной. Установлено, что чем больше скорость растворения сплава в начальный период, тем быстрее он переходит в пассивное состояние. Л. Г.

45567. Исследование кинетики роста окисных пленок на магниевых сплавах методом электросопротивлений. Маколкин И. А., Сб. статей Всес. заоч. политехн. ин-та, 1955, вып. 9, 43—51

Исследована кинетика процесса окисления Mg и его сплава МЛ-5 при 460° в атмосфере воздуха. Толщина окисной пленки определялась методом измерения электросопротивления, причем для этой цели применялась ф-ла: $\sigma=(d/2)(1-\sqrt{R/R_x})$, где σ — толщина пленки; d — исходный диаметр образца, а R и R_x — электросопротивление образца до и после окисления. Показано, что скорость роста пленки на Mg и сплава МЛ-5 при нагревании на воздухе при 460° подчиняется линейному закону. За 4 часа нагревания образуется окисная пленка толщиной $\sim 3\ \mu$. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с весовыми и металлографич. определениями толщины окисной пленки на сплаве МЛ-5. П. Щ.

45568. Удаление окалины со стали окисляющими пастами. Фраш (Décalaminage de l'acier à l'aide de pâtes oxydantes. Frasch Jean), Métaux (Corros.-inds.), 1954, **29**, № 351, 438—445 (франц.)

Принцип метода: электрохимич. окисление под окалиной слоя Fe толщиной в несколько μ и механич. отслаивание окалины. Окислители — паста и кислород воздуха. Состав пасты: электролит и инертный минерал. Определены условия снятия окалины без разрушения металла: электролит должен иметь pH $<$ 4и/rH больше 41 (rH — величина, характеризующая окислительно-восстановительный потенциал), при этом Fe переходит в состояние между субактивным и субпассивным, а Fe-ионы в Fe_3O_4. x H_2O. После снятия пасты кислород воздуха переводит Fe в субпассивное состояние, когда при rH 21,5—27,6 $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$ превращается в $Fe(OH)_3$. Подобные условия создаются: 1) смесью бихромата или перманганата с сочетаниями Pb^{4+} или Co^{3+} с SO''_4 или Cl', 2) переносчиками кислорода HSO'_3 или $HS_2O'_3$; 3) феррицианатами. Наполнитель должен хорошо смачиваться, поглощать воду, не комковаться, хорошо накладываться на поверхность. Пригодны бентонит и каолин. Пасту наносят щеткой, валиком или путем набрызгивания и до смывания сохраняют влажной во избежание цементации. Метод применим к листовому Fe и смонтированным конструкциям. Т. Ш.

45569. К вопросу о методике исследования коррозии порошкового железа. Кротов И. В., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 12, 1302—1307

Описываются 3 метода исследования коррозии порошкового Fe: 1) водородный, основанный на определении содержания в образце свободного металла по объему выделившегося водорода при растворении металла в 5%-ном р-ре H_2SO_4 при 100°; 2) метод катодной обработки в 2%-ном р-ре H_2SO_4 (D 0,025—0,05 $a/см^2$) с последующим определением Fe объемным анализом; 3) весовой метод (по привесу). Установлено, что ржавчина, полученная после увлажнения дистилл. водой порошка Fe, имеет состав FeOOH. С. К.

45570. Влияние примесей сурьмы в расплавах цинка на коррозии железа. Хорстман (Der Einfluß eines Antimongehalts in eisengesättigten Zinkschmelzen auf ihren Angriff auf Eisen. Horstmann Dietrich), Arch. Eisenhüttenwesen, 1954, **25**, № 5/6, 207—213 (нем.)

Исследование коррозии (К) Fe расплавами Zn с примесями 0,0—5,0 вес. % Sb при 420—550° показало, что в зависимости от т-ры и кол-ва Sb в расплаве К может протекать по 2 различным кинетич. ур-ниям и с различной скоростью. Область интенсивной К ограничена пределами т-р 490—520° для чистого Zn и соответственно 460—525° для расплавов с 5% Sb. Таким образом, влияние добавок Sb выражается в расширении границ опасной зоны. К протекает при этом с постоянной скоростью, согласно ур-нию $m = b \cdot t$ (1), между тем как вне пределов области интенсивной К справедливо иное кинетич. ур-ние: $m^2 = a \cdot t$ (2) (где m — коррозионные потери, t — время, a и b — константы, значения которых для разных условий К различны). Установлено, что при т-ре $<$ 460° скорость К v Fe лишь незначительно изменяется в зависимости от содержания Sb, достигая слабого максимума при 2,5% Sb. При более высоких т-рах при увеличении Sb в расплаве v возрастает. В пределах зоны интенсивной К при увеличении т-ры константа (1) b проходит через максимум. Его величина резко возрастает при увеличении Sb, а положение смещается от 500° к более высоким т-рам. В пределах зоны параболич. закона (2) константа a может быть найдена из ур-ния: $a=\Delta \exp\left(-\frac{B}{T}\right)$ (3), в котором постоянные A и B зависят от содержания Sb в расплавах. Показано также, что на границе Fe — Zn (расплав) со временем образуется переходный слой сложной структуры, которую автор исследует металлографич. путем. В зоне параболич. закона (2) К протекает по диффузионному механизму в результате образования тонкого Г-слоя, к которому примыкает плотный слой волокнистых δ_1-кристаллов. По мнению автора, наиболее медленной стадией является диффузия атомов Fe через Г-слой наружу, где они образуют кристаллы ξ-фазы. Последние могут постепенно отрываться от поверхности, уходя вглубь расплава. В присутствии Sb наружный слой образует кристаллы Sb-Zn-соединений. В зоне усиленной К по линейному закону Г-слой не был обнаружен, и переходный слой построен у обломков δ_1-кристаллов и ξ-фазы, не образующих плотного защитного слоя, что приводит к беспрепятственному течению коррозионного процесса. А. Ш.

45571. Бактериальная коррозия металлов. Хиккетир (Aspectos biologicos de la destruccion de los metales. Hickethier Carlos F.) Industria y química, 1953, **15**, № 5—10, 179—181, 185 (исп.)

45572. К дискуссии по статье Еделяну «Внутрикристаллитная коррозия под напряжением нержавеющих хромоникелевых сталей». Хигер, Дьюлис, Натхорст. Ответ автора (Further correspondence on the papertransgranular stress corrosion in chromium nickel stainless steels by C. Edeleanu. Heger J. J., Dulis E. J., Nathorst H. — Author's reply), J. Iron and Steel Inst. (London), 1953, **175**, Part 4, 390—392 (англ.)

Высказанная Еделяну теория о том, что внутрикристаллитное коррозионное растрескивание Cr-Ni нержавеющих сталей связано с образующимся в таких сталях квазимартенситом, противоречит случаям растрескивания сталей типов 25-20, 18-8 Mo-Cu и 25-12, в которых квазимартенсит не образуется, а также слишком низкие значения напряжений, вызывающих коррозионное растрескивание в $MgCl_2$ в сталях 18-8, по сравнению с миним. напряжениями, вызывающими в них мартенситное превращение. В своем ответе Еделяну указал, что эти противоречия могут быть объяснены, с одной стороны, невысокой чувствительностью методов определения квазимартенсита (структурная составляющая может находиться в небольших кол-вах), а с другой — тем, что для коррозионного растрескивания не обязательно, чтобы превращение уже произошло, достаточно лишь наличия склонности к мартенситному превращению (по аналогии с коррозионным растрескиванием легких сплавов). См. также РЖХим, 1953, 7889. И. Л.

45573. **Явления сходные с коррозией под напряжением, вызываемые действием диффундирующего водорода на механически напряженную сталь. Сообщение к вопросу о внутрикристаллитной коррозии под напряжением ферритных и аустенитных сталей. Класс** (Spannungskorrosionsartige Erscheinungen an mechanisch beanspruchtem Stahl durch diffundierenden Wasserstoff. Beitrag zur Frage der transkristallinen Spannungskorrosion bei ferritischen und austenitischen Stählen. Class I.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, **6**, № 5, 237—245 (нем.)

В установках высокого давления и в аппаратуре нефтяной пром-сти наблюдаются повреждения стальных деталей, соприкасающихся с водн. фазой, преимущественно при кислой, но также и при щел. р-ции среды. Эти повреждения, имеющие признаки явлений коррозии под напряжением и наблюдаемые при действии H_2S, заключаются в образовании трещин (преимущественно внутрикристаллитных) и пузырей. Отмечено также, что CN-соединения действуют аналогично H_2S. Наблюдения показали, что повреждения вызываются диффузией в сталь атомарного водорода, образующегося в результате коррозионного процесса, и превращением его в молекулярный, что и приводит к созданию внутренних высоких напряжений. Отсутствие H_2S сильно задерживает, а добавка его усиливает появление этих повреждений. Кислая среда облегчает действие H_2S и препятствует образованию защитной пленки сульфида железа. В перечне защитных мероприятий указаны улучшения конструктивного порядка, улучшение качества металла, применение металлич., неметаллич. покрытий и электрохим. защита. Отмечена необходимость систематич. контроля состояния металла, в частности, с помощью ультразвуковых приборов, контроля наличия и диффузии атомарного водорода, с помощью спец. зондов. В качестве методов защиты указаны также повышение pH водн. фазы, перевод H_2S и других опасных в-в (цианиды и др.) в безвредные соединения, ввод полисульфидов аммония, а также применение масло- и водорастворимых органич. замедлителей коррозии. Рассмотрены вопросы терминологии; дан общий обзор состояния знаний в области межкристаллитной и внутрикристаллитной коррозии под напряжением. А. М.

45574. **О коррозии металла под напряжением. Веденкин С. Г.** В сб.: Коррозия металлов и методы борьбы с нею. Оборонгиз, М., 1955, 3—25

Обзор коррозии металлов под напряжением. Рассматриваются виды повреждений металлич. изделий (виды коррозий), влияние состава и состояния металлов, величины напряжений и характер среды на коррозию в напряженном состоянии, а также существующие теории коррозии металлов под напряжением. Указывается, что общепризнанной теории пока не существует. Описаны основные случаи коррозии под напряжением на ж.-д. транспорте и меры борьбы с ней. Приводятся некоторые результаты собственных работ автора, показывающие, что при введении поверхностно-активного в-ва в неактивную масляную среду предел усталости стали в этой среде снижается. Коррозионных повреждений при этом не наблюдается. Эти результаты можно объяснить на основе адсорбционной теории коррозионной усталости. Измерения электродных потенциалов стальных образцов при знакопеременном изгибе показали, что при образовании трещины в 30%-ном р-ре NaCl потенциал снижается; если же аналогичные опыты проводились в 3%-ном р-ре $NaNO_2$, то после разоблагораживания потенциала очень быстро происходит пассивация, и потенциал вновь приближается к первоначальному значению. И. Л.

45575. **Коррозия стальной канатной проволоки в напряженном состоянии. Томашов Н. Д., Титов В. А.** В сб.: Коррозия металлов и методы борьбы с нею. Оборонгиз, М., 1955, 26—51

Изучение коррозии стальной (0,55% С) канатной проволоки диам. 0,9—1 *мм* в напряженном состоянии в синтетич. рудничной воде, содержавшей 3,9 *г/л* свободной H_2SO_4, и в синтетич. морской воде показало, что коррозия проволоки в исследованных средах под напряжением заметно выше, чем без напряжения. В морской воде у нагруженных проволок величина коррозии во времени сильно возрастает; у ненагруженных проволок скорость коррозии остается постоянной. Цинкование и протекторная защита являются эффективными методами предохранения проволоки в напряженном состоянии от коррозии. Изучен вопрос коррозионной усталости проволоки на спец. машине. Подтвержден электрохим. механизм коррозионной усталости проволоки. С уменьшением частоты перемен напряжения сопротивление коррозионной усталости проволоки уменьшается. Наибольшая скорость разрушения достигается в последних стадиях процесса коррозионной усталости. Наименьшее сопротивление канатной проволоки коррозионной усталости наблюдается в р-рах 1 н. NaCl. $K_2Cr_2O_7$ может быть использован в качестве замедлителя коррозии для защиты проволочных канатов от коррозионной усталости. Zn-покрытия и Zn-протекторы значительно повышают выносливость проволоки. Азотирование понижает эту выносливость, а дробеструйная обработка увеличивает ее. Следовательно, метод поверхностного упрочнения весьма эффективен. И. Л.

45576. **Адсорбционно-электрохимическая гипотеза механизма коррозионной усталости. Карпенко Г. В.** В сб.: Коррозия металлов и методы борьбы с нею. М., Оборонгиз, 1955, 52—70

Выдвинутая автором гипотеза предполагает независимость коррозионноусталостного процесса от общей коррозии поверхности металла в агрессивной среде. Только коррозионные процессы, развивающиеся внутри трещин (ультрамикроскопич. и микроскопич. размеров), раскрывающихся под влиянием циклич. нагрузки, вызывают коррозионноусталостные явления. 2-е положение гипотезы заключается в первичности адсорбционных процессов перед коррозионными, в силу чего адсорбционные явления подготовляют почву для течения коррозионных процессов внутри трещин, раскрывшихся под влиянием циклич. нагрузок и адсорбционно-расклинивающего эффекта Ребиндера. Различие во времени начала течения адсорбционного и коррозионного процессов внутри трещин будет зависеть от коррозионной агрессивности среды и ее т-ры. Подавление коррозионного фактора изменяет форму усталостной кривой, превращая ее из коррозионной в адсорбционную. Подавление адсорбционного фактора поверхностными сжимающими напряжениями превращает кривые коррозионной и адсорбционной усталости в кривые обычной усталости, имеющей место в воздухе, если исключить фактор охлаждающего действия среды. Приводящиеся эксперим. данные автора находятся в соответствии с изложенной гипотезой. И. Л.

45577. **О щелочной хрупкости котельной стали. Подгорный И. Г.** В сб.: Коррозия металлов и методы борьбы с ней, М., Оборонгиз, 1955, 87—114

Статистическая обработка данных по щел. хрупкости показывает, что кривая зависимости миним. напряжений, вызывающих щел. хрупкие разрушения (ЩХР) от соотношения конц-ий $Na_2SiO_3/NaOH$ имеет перегиб, характерный для электрокапиллярных и адсорбционных явлений, хотя и обращена выпуклостью книзу. Изучение в специально сконструированной установке влияния поляризации от постороннего источника тока на сталь в щел. среде при равномерно распределенном напряжении показало что разрушение

вследствие каустич. хрупкости наступает преимущественно при катодной поляризации. Анодная поляризация с плотностью тока 0,3 *ма/см*^{2} предохраняет в этих условиях сталь от щел. разрушений. Смещение потенциалов в щел. среде в отрицательную сторону создает благоприятные условия для адсорбирования водорода, преимущественно по границам зерен котельной стали. Опыты по определению содержания водорода в стали непосредственно после ЩХР показали, что чем больше содержание водорода в образцах, тем меньше время до их разрушения. Область ЩРХ определяется не только значением механич. напряжения и поляризацией, но и характером напряженного состояния. Установлена прямолинейная зависимость в двойных логарифмич. координатах между механич. напряжением и временем до разрушения. Это обстоятельство показывает, что длительная прочность стали в щел. среде обусловливается не коррозионными, а физ.-хим. процессами, способствующими переходу стали в хрупкое состояние. Присадка $NaNO_3$ к щел. р-ру смещает окислительно-восстановительный потенциал р-ра в положительную сторону, что устраняет процессы, связанные с образованием водорода, и препятствует образованию ЩРХ. Оптимальное защитное действие $NaNO_3$ отмечено при наличии 35% нитрата по отношению к содержанию в р-ре NaOH. В присутствии пассиватора возникает защитная пленка, изолирующая металл от воздействия водорода. Автор приходит к заключению, что ЩХР являются результатом взаимодействия котельной стали в напряженном состоянии, обладающей достаточной потенциальной энергией с конц. котловой водой, не способствующей возникновению на поверхности стали устойчивых, естественных защитных пленок, препятствующих переходу водорода в сталь. Н. Л.

45578. **Покрытия. Рациональное конструирование помогает в борьбе против коррозии. Мангер** (Coatings: good structural design aids battle against corrosion. Munger C. G.), Iron Age, 1955, **176**, № 2, 108—111 (англ.)

Продолжительность службы стальной конструкции тесно связана с правильным конструированием, учитывающим возможности защиты от коррозии. Наличие в конструкции острых углов, ребер, необработанных грубых сварных швов, заклепок затрудняет нанесение сплошного достаточного для защиты от коррозии покрытия; при эксплуатации стальной конструкции эти участки являются наиболее вероятными очагами возникновения коррозии. Острые углы и кромки необходимо по возможности избегать. При использовании заклепочных соединений следует обращать внимание на плотность прилегания заклепки к металлу. Наиболее приемлемыми являются «потайные» заклепки. Необходимо тщательно удалять неровности сварных швов и грунтовать их перед окраской. В коррозионноопасных участках нужно исключать применение несплошных сварных швов, а при сваривании внахлестку делать сварку с обеих сторон. Балочные конструкции должны собираться из предварительно окрашенных балок. Даются рекомендации по способам нанесения покрытий на неудобные для окрашивания места. Р. А.

45579. **Новый сплав, стойкий к коррозии. Болоньеси** (Una nuova lega resistente alla corrosione. Bolognesi Giampaolo), Riv. mecc., 1954, **5**, № 90, 28—29 (итал.)

Описаны свойства Cr-Ni-Mo-Fe-сплава, который противостоит действию окислительных и восстановительных к-т и не подверженный точечной коррозии, обычно наблюдаемой при действии р-ров хлоридов. Состав сплава (в %): Ni 45,5, Cr 22, Mo 6,5, Nb + Ta 2,0, Ta 0,5 (минимум), C 0,8 (максимум), Mn 1,5, W 1,0 (максимум), Co 2,5 (максимум), остальное Fe. З. С.

45580. **Жаростойкие стали и сплавы. Коломбье** (Les aciers et alliages résistant à la corrosion aux températures élevées. Colombier Louis), Metaux (Corros.-inds.), 1955, № 359-360, 294—303 (франц.)

Рассматривается жаростойкость (Ж) Cr-сталей, сплавов Fe-Al и Fe-Cr-Al. Отмечается, что Si резко повышает Ж при содержании его в Fe-сплаве в кол-ве 2%. Увеличение содержания Si до 5% не приводит к дальнейшему повышению Ж. Приводятся данные по Ж сплавов Ni-Cr и Fe-Ni. Обсуждается газовая коррозия легированных сталей в атмосфере азота, водорода, сернистого ангидрида, сероводорода, продуктов сгорания топлива и коррозия в расплавленных солях. Указывается, что при контакте с огнеупорными материалами газовая коррозия металлов может усилиться. Е. З.

45581. **Необычный случай коррозии алюминиевых трубок в бетоне. Райт** (An unusual case of corrosion of aluminum conduit in concrete. Wright T. E.), Engng J., 1955, **38**, № 10, 1357—1362 (англ.)

Исследование коррозии Al-трубок, применяемых для электропроводки, проложенных в бетонных строительных конструкциях, показало, что продукты коррозии имели значительный объем и розовый цвет. В продуктах коррозии было отмечено содержание хлоридов до 8%. Содержание в бетоне хлоридов достигало 4,5%. Присутствие хлоридов объяснялось добавлением в бетон при укладке $CaCl_2$ из-за холодной погоды. Спец. испытания Al-трубок в бетоне с различным содержанием $CaCl_2$ и при различном напряжении наложенного тока показали, что в то время как при напряжении до 1 *в* содержание хлоридов не оказывало вредного влияния на развитие коррозии, при больших напряжениях коррозия Al сильно увеличивалась (при возрастании содержания $CaCl_2$ до 5%). Так как при практич. замерах на конструкциях было установлено появление заметных потенциалов, были проведены испытания в бетоне гальванич. пар Fe — Al при отношении поверхностей от 1/2 : 1 до 12 : 1. Испытание показало увеличение скорости коррозии с увеличением отношения указанных поверхностей, особенно в присутствии $CaCl_2$. Ток со временем уменьшался, однако и в этом случае коррозия протекала быстро в присутствии $CaCl_2$. В результате работ было сделано значение о недопустимости применения Al-трубок в бетоне, включающем в себя стальные конструкции (арматуру, трубопроводы) и имеющем добавки $CaCl_2$. В. П.

45582. **Нефтехимия и коррозия. Морен** (Pétrochimie and corrosion. Maurin A. J.), Techn. et applic. pétrole, 1955, Usines pétrochimie, 23—41 (франц.)

Обзор применяемых черных и цветных металлов и сплавов, пластмасс и других синтетич. материалов для защиты от коррозии в нефтедобывающей и перерабатывающей пром-сти. Приведены таблица механич. и физ. свойств и пример решения вопроса защиты стали и Cu-сплавов в морской воде в условиях движения. Т. Ш.

45583. **Применение различных металлов в нефтяной промышленности. Мортон** (Research — as applied to some metallic materials for the petroleum industry. Morton B. B.), Mines Mag., 1955, 45, № 10, 115—118, 128 (англ.)

Указывается на значение правильного выбора металла при работе в различных условиях и различных областях нефтяной пром-сти. Для заклепок морских танкеров успешно применяется сталь с 1% Ni. Наиболее опасная в коррозионном отношении зона попеременного смачивания и высыхания металла обеспечивается применением монель-металла (2/3 Ni и 1/3 Cu). Сильная коррозия в сборных линиях от скважин на одном промысле с бессернистыми нефтями была прекращена применением 9%-ной Ni-стали, в то время

как 9%-ная Cr-сталь не дала хороших результатов. Описано разрушающее действие водорода на сталь, проявляющееся в трех видах: возникновение пузырей, растрескивание под напряжением и декарбонизация. Хорошие результаты при т-ре > 260° дали покрытия из нержавеющей стали типа 410. При более низких т-рах хорошие данные дает монель-металл. Для т-ры жидкого воздуха — 190° хорошие результаты показали стали, содержащие Ni 8,5%. При действии NaOH хорошую стойкость дает монель-металл. При т-рах > 260° применяется инконель. Не разрешен еще вопрос подбора металла, стойкого к NaOH и к сернистым соединениям при т-рах > 371°. Так как при т-рах > 538° металл подвержен ползучести, для него требуется спец. сплав. Приводится диаграмма стойкости ряда сплавов при различных т-рах от 427° до 1093°. Даны кривые для сплавов нержавеющей стали 430, 446, 304, 309, 310, 316, сплава № 502, инконеля с указанием содержания в них C, Cr, Ni, Mo. Для аппарата с т-рой 538° и давл. 3510 *кг/см²* был применен инконель X. В. П.

45584. **Коррозия энергоустановок и защита от нее. Часть II. Мюллер** (Korrosion und Korrosionsschutz an Energieanlagen. Teil II. Müller B.), Energietechnik, 1955, 5, № 10, 444—452 (нем.)

Обзор по вопросам коррозии (К) водо- и газопроводов, кабелей и турбоагрегатов. Указывается, что битумную изоляцию трубопроводов (ТП) следует проверять электрич. методом с целью установления поврежденных слоев. Отмечается применение стеклоткани для защиты ТП в ответственных случаях. Автор отмечает преимущества защиты ТП Mg-анодами, указывая, что по литературным данным защита ТП в СССР развивается в том же направлении. Своеобразие К кабелей по сравнению с ТП объясняется исключительно применением Pb-оболочки. Новые кабели с Al-оболочкой защищать протекторами не полагается. Поведение Al в почве, соединенного с минусом внешнего источника тока, изучается в настоящее время. Причинами К турбин являются «сползание» токов, пыль и загрязнение на щетках и индукторах, появление электростатич. зарядов в результате эффекта Ленарда, наличие блуждающих токов. Описана электрозащита, протекторная защита и подавление блуждающих токов в условиях электростанций. Часть I см. РЖХим, 1956, 27759. Г. Р.

45585. **Коррозия металлов в водопроводах. Хаттон, Диллон** (Corrosion des métaux dans les canalisations d'eau. Hutton William, Dillon Wendell M.), Entrepreneur promb.-chauff., 1955, 19, № 6, 35—36 (франц.)

Рассматриваются причины и меры борьбы с коррозией водопроводов для горячей и холодной воды. Т. Ш.

45586. **Материалы по борьбе с коррозией внутренних поверхностей танкеров. Часть I. Природа коррозии и ее контроль. Джапп** (Symposium on control of internal corrosion of tankers. Part I. The nature of corrosion and its control. Jupp William B.), Corrosion, 1953, 9, № 11, 388—394 (англ.)

Рассматриваются вопросы коррозии грузового пространства нефтеналивных танкеров в зависимости от различных факторов. Так, в пресной воде срок службы танкеров без ремонта составил 14 лет, в соленой воде 6—7 лет. Распределение очагов коррозии в различных зонах секций неодинаково: наибольшая глубина коррозии имеет место в верхней части, подвергающейся воздействию не только влаги, но и кислорода. Схематично показаны также участки с конц-ией напряжений, где развивается местная коррозия. Природа перевозимых нефтяных продуктов оказывает различное воздействие (наиболее агрессивна сернистая нефть). После разгрузки цистерн тяжелые погоны нефти оставляют на стали защитный слой, в то время как бензин делает поверхность уязвимой для влаги. Очистка морской водой повышает скорость коррозии. Для уменьшения коррозии применяются механич. и электрохим. методы. К числу первых относятся защитные покрытия, напр. полихлорвиниловые — в соленой воде. Из электрохим. методов рекомендуются: способ устранения доступа кислорода пропусканием в свободное пространство топочных газов, очищ. и прошедших через $CaCO_3$ для удаления S; устранение влаги с помощью вентиляции; добавка замедлителей коррозии в нефтепродукты (сантолин «С»); замедление коррозии повышением щелочности балластируемой воды и паров до pH > 10; обрызгивание пустых цистерн составами с замедлителями коррозии ($Na_2Cr_2O_7$ или Na_3PO_4), электрохим. защита или защита металлич. анодными покрытиями. Указывается также, что конструирование не должно приводить к конц-ии напряжений и что применение легированных сталей с добавками Cu и Ni показало снижение коррозии на 30%. Н. О.

45587. **Обзор современных промышленных методов отделки металлов. Тестро** (A survey of modern industrial finishes for sheet-metal products. Testro H. J.), Sheet Metal Inds, 1953, 30, № 316, 665—668, 680 (англ.)

Обзор коррозионностойких органич. покрытий: целлюлозных, эмали, покрытий из алкидных смол, из винила, силикона и т. д. М. М.

45588. **Защита от коррозии металлическими покрытиями. Морисс** (La protection contre la corrosion par les revêtements métalliques. Morisset P.), Usine nouvelle, 1955, Numéro spécial, printemps, 85, 87—89, 91, 93, 95—97, 99, 101 (франц.)

Подробно рассмотрены различные металлич. покрытия, механизм защиты катодными и анодными покрытиями, толщина покрытия, как решающий фактор, применяемые для покрытий и рекомендации по применению покрытий в различных средах и для различных отраслей пром-сти. Т. Ш.

45589. **Металлическое покрытие, наносимое на изделие распылением. Уотсон** (Sprayed metal coatings in product design. Watson D. A.), Mater. and Methods, 1955, 42, № 6, 106—109 (англ.)

45590. **Свойства металлизационного покрытия. И Чжи-куань, Цзоу Дин-кан, Тань Ся-шань** (金屬噴鍍層的性質. 易志寬 , 鄒定康, 譚霞珊), 機械製造, Цзисе чжицзао 1954, 5, № 10, 9—12, 40 (кит.)

Изложена сущность процесса металлизации распылением. Приводятся свойства Al-, Zn- и Sn-покрытий. Рассматриваются факторы, влияющие на прочность сцепления металлизационного покрытия с основным металлом и на твердость металлизационных покрытий. При распылении стали методом газовой металлизации может выгореть > 7% C. Установлено, что электрометаллизация тем сильнее сопровождается выгоранием C, чем выше сила тока. Максим. толщина металлизационного покрытия на горизонтальной поверхности составляет 2,5 *мм*. Отмечается возможность металлизации изделий из дерева, гипса, шелка и других материалов. Е. З.

45591. **Успехи в области металлизации. Катодное и анодное распыление, высоковакуумное испарение и разложение газообразных соединений металлов. Шварц** (Fortschritte auf dem Gebiet des Metallisierens. Kathodenzerstäubung, Anodenzerstäubung, Hochvakuumbedampfung und Zersetzen gasförmiger Metallverbindungen. Schwarz A.), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, 96, № 30, 1009—1013 (нем.)

Обзор. Показано растущее значение металлизации поверхностей катодным или анодным распылением и, в особенности высоковакуумным испарением и разложением газообразных соединений металлов, по сравне-

нию с известными механич., хим. и электрохим. методами нанесения покрытий. Библ. 24 назв. В. З.

45592. **Автоматическая распылительная камера.** Киммел (Automatic spray booth. Kimmel J. R.), Plant Engng, 1955, 9, № 6, 78—79 (англ.)

Приведено описание конвейерной установки для металлизации алюминием стальных изделий (И). Конвейер включает ванны для протравливания и покрытия И тонким слоем фосфатов с целью предотвращения процессов окисления, устройство для удаления избытка влаги с И (обдувка воздухом), печь для подсушки ИК-лучами, камеру с распылителями, обеспечивающими равномерную металлизацию И, и печь для сушки И ИК-лучами. Линия конвейера полностью автоматизирована. Приведена схема автоматич. управления линии конвейера. Н. К.

45593. **Коррозионная защита стали методом диффузионного хромирования.** Кальперс (Korrosionsschutz von Stahl durch Chromdiffusion. Kalpers H.), Chemiker-Ztg., 1954, 78, № 4, 116—118 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Описан метод поверхностного легирования стали методом диффузионного хромирования (ДХ), который заключается в получении обогащенного Cr поверхностного слоя путем соответствующей обработки стали, при которой достигается диффузия в нее Cr извне. Этот слой сообщает стали исключительно высокую коррозионную стойкость. ДХ может быть осуществлено с помощью твердых, жидких или газообразных соединений Cr, в частности $CrCl_3$. При работе с последним изделие из стали нагревается в керамич. массе, содержащей хлорид. Cr, диффундирующий в сталь, образует на ее поверхности слой толщиной 0,1—0,5 *мм*, который содержит $>30\%$ Cr; свойства этого слоя соответствуют свойствам легированной стали, содержащей $>30\%$ Cr. Для ДХ пригодны только низкоуглеродистые стали. Расход Cr при ДХ не превышает 200 *г/м²*. Хромированные изделия можно шлифовать, сваривать и паять. Они не окисляются при т-рах до 850°. Хромированные трубы имеют бо́льшую теплопроводность, чем трубы из обычной нержавеющей стали. Л. К.

45594. **Новый цех горячего цинкования.**— (New galvanizing plant.—), Metal. Ind., 1955, 86, № 2, 28—29 (англ.)

Описан цех горячего цинкования в г. Джексоне шт. Мичиган. М. М.

45595. **Непрерывное цинкование стальных лент по способу Сендцимира.** Олливе (La galvanisation continue des bandes en acier, selon le procédé M. T. Sendzimir. Ollivet A.), Rev. métallurgie, 1954, 51, № 1, 17—27; Usine nouvelle, 1953, 9, № 53, 49, 51, 53 (франц.)

Описывается установка горячего цинкования стальных лент непосредственно после прокатки. Лента сначала поступает в печь для химико-термической обработки, где происходят процессы обезжиривания и окисления поверхности. Дальнейшую обработку (отжиг или нормализацию) ведут в водородно-азотной атмосфере. Конструкция печи предусматривает ее герметичность, особенно в той части, где происходит охлаждение ленты. Из печи лента, охлажденная приблизительно до 500°, поступает непосредственно в ванну с расплавленным Zn. В результате химико-термической обработки на поверхности ленты образуется слой чистого Fe, что способствует хорошему сцеплению с Zn-покрытием. В структуре полученного покрытия совершенно отсутствуют хрупкие составляющие, а толщина переходного слоя не превышает 5% от общей толщины покрытия, что объясняется замедленной диффузией Zn в чистое Fe. Для предохранения поверхности расплавленного Zn от окисления в ванну добавляют 0,15% Al. Оцинкованную ленту охлаждают, после чего сматывают в рулоны или режут на листы. По своим защитным свойствам и механич. качествам покрытие, полученное по способу Сендцимира, значительно превосходит покрытие, получаемое обычным путем. Сталь, оцинкованная по этому способу, может подвергаться глубокой штамповке без повреждения покрытия. А. Ш.

45596. **Особенности горячего лужения ленточной жести.** Виткин А. И., Сталь, 1954, № 8, 752—755

С целью освоения горячего лужения (Л) широкой стальной ленты исследуется Л узкой ленты. В агрегате Л лента поступает через флюсовую коробку, содержащую $ZnCl_2$, и ванну Л по направляющим в нижнюю, и затем в верхнюю пару «жировых валиков» (ЖВ), почти полностью погруженных в масло. Избыток Sn отжимается роликами, расположенными над нижней парой ЖВ. Для снятия избытка Sn с верхних ЖВ и их очистки под ЖВ были установлены ванночки с расплавленным Sn. Стальной ЖВ хорошо смачивается Sn и увлекает за собой при вращении часть Sn с поверхности ленты. Отрыв основной массы Sn происходит у верхней точки мениска Sn, вдоль тела ЖВ. Вследствие физ. неоднородности поверхности сцепления олово — сталь отрыв Sn происходит от волнистой линии, напоминающей гребни. Такое же явление наблюдается в месте выхода ЖВ из ванночки, а также ленты из зева как нижней, так и верхней пары ЖВ. В автоматах полистного Л за время контакта карточки и ЖВ, не превышающем 10 сек., процесс образования гребней не получает значительного развития. Включения кристаллитов $FeSn_2$, ухудшающие качество покрытия (П), образуются при р-циях на границе флюс — Sn и взаимодействии ленты и стальных деталей агрегата с жидким Sn. На ЖВ, соприкасающихся с маслом, образуется промежуточный слой $FeSn_2$, постепенно диффундирующий в слой Sn на ЖВ и в Sn-ванночки, что приводит к появлению в покрытии на жести так называемых «крупинок Sn», представляющих собой кристаллики $FeSn_2$. Под действием потоков Sn, питающих острия мениска, кристаллики $FeSn_2$ переходят на гребни. При раздроблении $FeSn_2$ образуются выступающие наружу «лепестки». Вследствие различной смачиваемости Sn и сплава Fe-Sn лудильное масло задерживается на гребнях и лепестках с образованием масляных пятен. В результате повышения конц-ии $FeSn_2$ последний выступает на поверхность П. Полностью устранить этот эффект весьма трудно. Для предотвращения образования потертостей в П, вызываемыми $FeSn_2$, при сматывании в рулоны и транспортировании Л жесть прокладывают бумажной лентой, а рулоны помещают в жесткую деревянную тару. Для перехода на непрерывный процесс горячего Л ленточной жести необходимо устранить причины возникновения дефектов в П. Е. З.

45597. **Современный способ оцинковки стального листа и его применение.** Смит (The modern galvanized sheet and its uses. Smith Francis H.), Sheet Metal Inds., 1955, 32, № 342, 735—740, 744 (англ.)

В отличие от старого метода цинкования — погружения листа в расплавленный Zn — новый метод не требует тщательной очистки покрываемой поверхности и применения флюса. Гладкая поверхность получается после окисления поверхности стального листа при термич. обработке и последующей ее обработке в восстановительной атмосфере. При таком способе нанесения покрытия на границе между Zn и Fe почти отсутствует слой сплава Fe-Zn. Оцинкованный по новому способу стальной лист хорошо штампуется и сваривается. П. Е.

45598. **Новые плакированные металлы, получаемые пайкой в вакууме.** Роз (New clad metals made by

vacuum brazing. Rose Kenneth), Mater. and Methods, 1955, **42**, № 1, 100—102 (англ.)

Плакирование металлов путем пайки в вакууме позволяет покрывать ржавеющую сталь серебром; при отсутствии деформаций толщину защитного слоя можно уменьшить. Плакированные металлы, полученные по способу «Хортонклед», применяют в течение ряда лет для изготовления сосудов высокого давления, работающих при т-ре $\approx 480°$. Наиболее широкое применение получили углеродистые стали, плакированные Ni, Ni-сплавами, Cr- и Cr-Ni-сплавами, сплавами «Хастэлой» B, C или F. В лабор. условиях получены углеродистая и нержавеющая стали, плакированные Ti. Максим. размер плакированного материала 3×11,6 *м*, толщина сердцевины сплава 6—30 *мм*, плакирующего слоя 3—12 *мм*. Плакирование производится в печи с применением в качестве припоя фольги, прокладываемой между соединяемыми листами, изготовленной из Cu, латуни или другого сплава. После расплавления припоя между соединяемыми листами создают разрежение, равное 737—762 *мм* рт. ст., в результате чего листы под действием атмосферного давления плотно соединяются между собой. По сравнению с обычной пайкой при пайке в вакууме сопротивление срезу паяного шва увеличивается с 14—21 до 28 *кг/мм²*. Предел прочности плакированной стали составляет $\geqslant 45$, 7 *кг/мм²*. При изгибе плакированных листов на 180° плакирующий слой не отслаивается. 5-кратный нагрев до 895° с выдержкой при этой т-ре в течение 30 мин. и последующей закалкой в холодной воде приводил лишь к незначительному снижению сопротивления срезу. Е. З.

45599. Метод одновременного обезжиривания, очистки от ржавчины и фосфатирования (суперфосфатирование). Кротов И. В., Хачадурова Т. М., Тр. Моск. авиац. ин-та, 1955, № 52, 5—7

Описывается дешевый метод очистки поверхности металла от ржавчины путем обработки ее водн. р-ром вытяжки суперфосфата. Водн. р-р, содержащий 33% простого суперфосфата (ГОСТ 10918—40), кипятят в течение 2 час. После отстаивания с осадка сливают прозрачный р-р, содержащий монокальцийфосфат и свободную фосфорную к-ту. К кипящей вытяжке добавляют небольшое кол-во вышеуказанного осадка для легкого помутнения и погружают необезжиренные детали, покрытые ржавчиной. В результате фосфатирования, длящегося 30—40 мин., образуется светлосерое покрытие, обладающее высоким сцеплением. Предлагаемый процесс фосфатирования рекомендуется для обработки труднодоступных поверхностей баков, бидонов, цистерн и других изделий, имеющих сложную конфигурацию. Приводится методика осаждения из отработанного р-ра для фосфатирования монокальцийфосфата, используемого в качестве удобрения в с.-х. После использования 1 *кг* суперфосфата $\sim {}^2/_3$ P_2O_5, содержащегося в суперфосфате, регенерируется в виде преципитата. Е. З.

45600. Исследование химической полировки стали в безводной фосфорной кислоте. Часть I. Основные черты процесса и полирующего действия ванны безводной фосфорной кислоты. Садзи, Мукаи (脱水燐酸による鋼の化學研磨に關する研究(第1報) 脱水燐酸による鋼の化學研究磨法の概要・佐治孝，向正夫), 電氣化學， Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc., Japan, 1954, **22**, № 4, 158—162 (япон.; рез. англ.)

Химическая полировка углеродистой и нержавеющей стали 18-8 проводится погружением их в ванну, содержащую безводн. H_3PO_4 (P_2O_5) (I), при 200°, время полировки от нескольких сек. до нескольких мин. P_2O_5 получается нагреванием H_3PO_4 при 250°. Полировка улучшается при добавлении в I небольшого кол-ва H_2SO_4 и органич. в-в. Приводятся кривые зависимости блеска полированной поверхности от содержания C в сталях, Fe, H_2SO_4 в ванне, т-ры обезвоживания, процентного содержания P_2O_5, т-ры ванны и времени полировки. По приведенным кривым определяются оптимальные условия полировки. Е. Д.

45601. Исследование химической полировки стали в безводной фосфорной кислоте. Часть 2. Относительно обезвоживания фосфорной кислоты (1). Садзи, Мукаи (脱水燐酸による鋼の化學研磨に關する研究.第2報.燐酸の脱水變態について.その1.佐治孝, 向正夫), 電氣化學， Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc., Japan, 1954, **22**, № 5, 216—220 (япон.; рез. англ.)

Приводятся исследования по обезвоживанию H_3PO_4 (I). Указывается, что при нагревании I постепенно переходит в $H_4P_2O_7$ (I). Т-ра перехода I в II не может быть точно установлена. Наибольшая эффективность ванны полировки проявляется при наличии в ней I и II. Оптимальный состав ванны полировки содержит I и II в пропорции 1 : 2 моль. Е. Д.

45602. Исследование химической полировки стали в безводной форсфорной кислоте. Часть 3. Относительно потенциала химического растворения стали в обезвоженной фосфорной кислоте. Садзи, Мукаи (脱水燐酸による鋼の鋼學研磨. 第3報. 脱水燐酸中における鋼の腐蝕電位について・佐治孝, 向正夫)，電氣化學， Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, **22**, № 6, 296—299 (япон.; рез. англ.)

Измерен потенциал растворения сталей в обезвоженной H_3PO_4. Указывается, что потенциал растворения чистого Fe в ванне полировки становится положительным, скорость изменения потенциала особенно заметна в 1-ю мин. погружения стали в ванну; изменение потенциала вращающегося электрода (J) меньше, чем неподвижного электрода. Наибольшее изменение потенциала I наблюдается в области 150—200°, в которой успешно проходит хим. полировка. Приводятся кривые зависимости потенциала от числа оборотов I, т-ры и времени полировки. Высказаны предположения, что полировка может быть рассмотрена как анодное растворение местных элементов; и что при т-ре ниже 150° степень полировки может определяться концентрационной поляризацией. При т-ре выше 200° доминирующую роль в полировке может играть хим. поляризация. Е. Д.

45603. Защита алюминия от коррозии. Прокоп (Korrosionsschutz für Aluminium. Prokop Erich), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr. 1955, **9**, № 5, 127—128 (нем.)

Сообщается о новых способах получения защитных пленок на Al и его сплавах (способы Alodine-100 и Alodine-1200), разработанных American Chemical Paint Co. Защитная пленка, полученная по способу Alodine-100, состоит из фосфатов Cr и Al и незначительных кол-в различных фторидов. Пленки имеют красивый внешний вид (светлозеленая, темнозеленая и золотисто-желтая), хорошее сцепление с металлом и не отслаиваются при изгибе и даже изломе образца. Сами по себе пленки обладают хорошими защитными свойствами и являются прекрасной основой для лаков и красок. Процесс Alodine-100 ведется при 40—50°, а Alodine-1200 при 20, в течение нескольких минут. П. Щ-

45604. Анодное поведение свинца в растворах фосфорной кислоты. Камецкий, Зембура, Трау (The anodic behavior of lead in phosphoric acid solutions. Kamecki J., Zembura Z., Trau J.), Bull. Acad. polon. sci., 1955, Cl. 3, 3, 37—40 (англ.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 25278.

45605. Фосфатирование. Шульц (Rostumwandler auf Phosphorsäurebasis. Schultz Gerhart),

Metalloberfläche, 1955, 9, № 12, 177 (B) — 179(B) (нем.)

Указывается, что фосфатирование защищает от коррозии (К) не только очищ. стальную поверхность, но и покрытую продуктами К. Коррозионная стойкость такого покрытия зависит от толщины слоя ржавчины и кол-ва нанесенного фосфатирующего в-ва. Во избежание разъедания чистых мест фосфорная к-та должна содержать замедлитель К. Применение таких комбинированных препаратов обеспечивает получение равномерных защитных пленок. В случае неправильной дозировки препарат не только не защищает, но и ускоряет К. Если содержание фосфорной к-ты в препарате завышено, то возможна К под лаковой пленкой за счет остатков к-ты на поверхности металла. В случае нанесения лаковой пленки до полного высыхания препарата и отвердения покрытия, возможно отслаивание лаковой пленки. Если препарат содержит в-ва, реагирующие с пленкой, то последняя отвердевает слишком быстро и не дает возможности прореагировать всей к-те. Положительные результаты получаются при обработке поверхности с тонким слоем ржавчины. С. К.

45606. **Защитные покрытия повышенной эрозионной стойкости.** (Powłoki ochronne o dużej odporności na erozję. J. P.), Techn. lotnicza, 1954, 9, № 5, 148—150 (польск.)

Приводится описание проведенных в Ин-те физ. химии АН СССР исследований на эрозию анодных оксидных пленок на Al-сплавах и результаты исследования гладкости глубокоанодированных покрытий. См. РЖХим, 1954, 43631. В. Л.

45607. **Чугунная колонна с тарелками из керамики для ректификации уксусной кислоты. Ч а щ и н А. М., К у л а к о в П. И.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 8, 21—23

На Дмитриевском з-де смонтирована опытная чугунная ректификационная колонна вместо медной, футерованная диабазовыми плитками с керамич. тарелками. Уплотнение между тарелками осуществляли шнуром, покрытым графитом. Зазор между опорным кольцом тарелки и футеровкой колонны забивали сухим асбестовым шнуром, промазанным диабазовой замазкой. Опыт эксплуатации показал возможность замены Cu-колонн в уксуснокислотном произ-ве, работающих в условиях воздействия к-ты и при высокой т-ре. С. К.

45608. **Обработка поверхности бетона для предотвращения коррозии. Часть I. К и с и т а н и** (コンクリート表面の防蝕處理. I. その材料と工法. 岸谷孝一), **建築技術**, Кэнтику и гидзюцу, Build., Engng. 1955, № 49, 50—56 (япон.; рез. англ.)

Обзор. Материалы, предназначенные для предотвращения коррозии бетона в зданиях и сооружениях, и способы их применения. В. Л.

45609. **Испытание органических отделочных материалов и интерпретация результатов. Х а т ч и н с о н** (Testing organic finishes and interpretation of results. H u t c h i n s o n C. O.), Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1953, 40, 119—132 (англ.)

Описаны различные свойства органич. отделочных материалов, лежащие в основе оценки качества органич. покрытий, и перечислены стандартные методы контроля этих свойств в различных областях техники и хозяйства, а также приведена интерпретация результатов испытания. С. З.

45610. **Замедлители коррозии. И с и я м а** (防蝕剤使用法・石山[illegible]文), **電氣試驗所彙報**, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1954, 18, № 1, 62—72 (япон.)

Автор полагает, что основным свойством органич. замедлителей коррозии (ЗК) является их энергия адсорбции. Предложена следующая классификация: 1) ЗК, изменяющие состояние поверхности; 2) ЗК адсорбционного действия; 3) ЗК диффузионного действия. Неорганич. ЗК относятся в основном к 1-му классу, органич. — 2-му и 3-му. Л. К.

45611. **Использование гетероциклических и некоторых других органических соединений в качестве ингибиторов атмосферной коррозии. С а в е р и н а Н. А.,** Сб. статей Моск. высш. техн. уч-ща, 1955, вып. 36, 49—54

С целью нахождения новых эффективных замедлителей атмосферной коррозии (ЗАК) и изучения влияния структуры органич. в-в на адсорбцию их на металле исследовались в-ва, принадлежащие к различным классам органич. соединений: пиридин, хинолин, α-пиколин (в-ва основного характера), оцетамид, бензамид, диметилформамид (нейтр. в-ва) и фенол (в-во кислотного характера). Исследовалось влияние указанных в-в на коррозию стали (1,26% C, 0,2% Cr), Cu, латуни и Al в атмосфере воздуха, насыщ. парами воды. Установлено, что пиридин, хинолин, α-пиколин и фенол являются активными замедлителями коррозии и по своей эффективности приближаются довольно близко к моноэтаноламину — ЗАК стали, прошедшему уже производственные испытания. Для Cu, Al и латуни не удалось подобрать подходящий ЗАК. На поверхности стали, находящейся в атмосфере с летучим замедлителем, образуется пленка, состав которой еще не изучен. Рекомендуется вести работы в направлении синтезирования органич. в-в. которые, постепенно разлагаясь, выделяли бы активное в-во. П. Щ.

45612. **Оценка молибдатовых пигментов как ингибиторов коррозии. К и л л е ф ф е р** (Evaluating molybdate pigments as corrosion inhibitors. K i l l e f f e r D. H.), Paint, Oil and Chem. Rev., 1954, 117, № 7, 24—25 (англ.)

Ионы молибдата (M) при достижении определенной конц-ии в р-ре являются замедлителями коррозии (ЗК). Со временем конц-ия M падает, и, чтобы сохранить тормозящее действие M, в р-р добавляют M с низкой растворимостью. Метод был опробован для охлаждающей системы автомобиля и дал хорошие результаты при применении M цинка с избытком ZnO. Этот же ЗК добавлялся в пигмент для антикоррозионных покрытий в кол-ве 10%. Метод оценки тормозящих свойств M состоит в определении его растворимости и основан на положении, что свойства M проявляются при конц-ии его ионов в р-ре выше 10^{-3} *моль/л*. Второй метод оценки — это тормозящее действие водн. суспензии пигмента на коррозию гальванич. пары Fe-Cu. Скорость коррозии определяется измерением разности потенциалов пары. Т. Ф.

45613. **Предотвращение накипеобразования и коррозии в системах водяного охлаждения двигателей внутреннего сгорания. С т р и т ф и л д** (Prevention of scae corrosion in the water coolling systems of internal combustion engines. S t r e a t f i e l d E. L.), Gas and Oil Power, 1955, 50, № 607, 315—316, 319 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 11700.

45614. **Предотвращение коррозии под действием охлаждающей воды. К а л е р, Д ж о р д ж** (Decreasing cooling water corrosion. K a h l e r H. L e w i s, G e o r g e C h a r l e s), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 7, 144—148 (англ.)

Для устранения местной коррозии и наростов ржавчины в системах водяного охлаждения предлагается метод, получивший широкое применение в пром-сти, так называемой «дианодный», который сводится к обработке охлаждающей воды смесью 2 анодных замедлителей коррозии (ЗК) — хромата и полифосфата, при определенном соотношении их дозировок и регулируемом значении pH. Это устраняет основное свой-

ство индивидуально применяемых анодных ЗК — вызывать локализацию коррозии при недостаточной их дозировке. При более агрессивных водах обычную суммарную дозировку обоих ЗК (40—60 *мг/л*) приходится повышать, что вызывает повышение конц-ии ортофосфата в воде и связанное с этим осаждение фосфата Са. Для повышения эффективности указанного метода при агрессивных водах и понижения расхода ЗК было исследовано сочетание его с присадкой солей Zn, рассчитанной на защитное действие ионов Zn или на образование нерастворимой защитной пленки на поверхности металла. Приведено описание лабор. опытов и промышленных наблюдений на 3 объектах, показавших положительные результаты. В большинстве случаев эффективны оба способа применения Zn. Хорошая защита металла достигается лишь при одновременной дозировке наряду с Zn хромата и полифосфата; эффективность одного Zn незначительна. А. М.

45615. Применение силикофосфатов для защиты от накипи и коррозии. Нальбах (Steinschutz und Korrosionsschutz durch das Silicaphosphat-Impfuerfahren. Nalbach), Sanit. Technik, 1955, **20**, № 12, 437—440 (нем.)

В зависимости от жесткости воды последняя может вызывать коррозию металла или накипеобразование. При прибавлении к воде полимеров фосфатов образуются растворимые комплексы и осаждение солей на поверхности металла не имеет место. Эти комплексы, абсорбируясь металлич. поверхностью, защищают последнюю от коррозии. Для обеспечения такой защиты, а также предохранения от накипеобразования достаточно содержание фосфата в воде (даже при 90—95°) 2—4*мг/л*. При нагреве воды часть полифосфатов подвергается гидролизу с образованием ортофосфатов, которые образуют на поверхности металлов защитную пленку. Эффективную защиту от коррозии дает также применение кремневой к-ты, поэтому рекомендуется применение комбинированных соединений, содержащих полифосфаты и эту к-ту. Для небольших емкостей и замкнутой системы применяют силикофосфаты в количестве 2—3 *г/л*. С. К.

45616. Влияние масляной пленки на стойкость латунной винтовой проволоки против коррозии. Полосухин Н. А., Сб. тр. Киевского технол. ин-та легкой пром-сти, 1954, № 6, 115—118

Указывается, что латунная винтовая проволока после отпуска при 300° является более стойкой против коррозионного растрескивания (КР), чем проволока без отпуска (после холодной обработки роликами). Для предохранения от КР рекомендуется при хранении и транспортировке смазывать латунную проволоку маслом. Исходя из этого, отпуск латунной проволоки после холодной обработки следует вести в масле, а не на воздухе. Е. Д.

45617. Катодная защита судов от коррозии морской водой. Картер, Креннелл (The cathodic protection of ships against sea water corrosion. Carter L. T., Crennell J. T.), Quart. Trans. Instn Naval Architects, 1955, **97**, № 3, 413—434; Дискуссия 434—452 (англ.)

Приводится описание причин и природы морской коррозии корпуса судна, а также методы предупреждения подводной коррозии морских судов путем комплексного применения окраски и катодной защиты (КЗ). Дается оценка действия КЗ по величине потенциала стали в морской воде. Измеренный по хлорсеребряному электроду сравнения потенциал стали в морской воде равен ~0,75 *в*; если сталь покрыта ржавчиной, то ее потенциал будет ~0,6 *в*. Для обеспечения защиты необходимо выдерживать значение потенциала в пределах от —0,80 до —0,90 *в*. При увеличении значения потенциала >0,95 *в* начинается заметное выделение H_2, опасное для сохранности краски. Ток, требуемый для КЗ в морской воде, определяется в значительной степени скоростью подвода O_2 к катодным поверхностям, а это зависит от многих факторов. Поэтому, в частности, при движении судна для КЗ требуется примерно на 50% больше тока, чем при стоянке. Неокрашенная сталь в морской воде при медленном ее движении требует для КЗ ~0,1075 *а* на 1 $м^2$ поверхности. Наличие окраски, однако, сильно снижает потребление тока для КЗ и расход тока составляет от 2,7 *ма* до 16,1 *ма* на 1 $м^2$. Повышение т-ры вызывает увеличение потребляемого тока, примерно на 2% на 1°. Для гальванич. анодов применяется Mg-сплав с 6% Al и 3% Zn. Выход тока из такого анода в морской воде составляет ~5 *ма*. При подводе тока извне чаще всего применяют аноды из бросового Fe. 1000 $м^2$ поверхности, подлежащей КЗ, требует ~1360 *кг* стали, рассчитанной на работу в течение 2 лет при запасе, равном 2. Более стабильны графитовые аноды, однако они требуют большего напряжения источника тока примерно на 6*в*. Аноды желательно удалять от корпуса судна на расстояние 300—360 *см*. КЗ оказывает разрушающее действие на окраску и не предохраняет от обрастания. Зато защитная известковая пленка позволяет снижать первоначальный расход тока до $^1/_3$. Выделение H_2 при КЗ создает известную опасность для внутренних помещений, так же как выделение Cl_2 из морской воды. В пресной воде КЗ считается нерентабельной. КЗ Al и Al-сплавов возможно при миним. защитном потенциале в— 0,8 *в* по хлорсеребряному электроду сравнения. Хотя потенциал Al в морской воде равен —1,6 *в*, однако обычно металл находится в пассивном состоянии, что снижает его потенциал до —0,7. Близкие значения защитных потенциалов Fe и Al позволяют защищать их совместно. Для КЗ от биокоррозии стали в морской воде требуется дополнительное снижение потенциала сверх обычного еще на 0,1 *в*. Применение Zn для гальванич. анода имеет некоторые преимущества, а недостаток Zn в снижении его активности устраняется применением металла высокой чистоты и сплава Zn + 1% Mg. Приводятся схема КЗ группы судов при помощи наложенного тока, конструкции анодов, их установка на место, чертежи отдельных деталей установки и др. Помимо судов, КЗ была применена для пловучих доков, пристаней и шпунтовых рядов, трубопровода. Кроме Англии КЗ была широко использована в канадском военном флоте и для морских судов США различного назначения. В. П.

45618. Моделирование катодной защиты от коррозии в почве. Маркович (Modellversuche zur Untersuchung des kathodischen Korrosionsschutzes im Erdreich. Markovic T.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, **6**, № 12, 580—581 (нем.)

Исследования силы тока на модели элемента Fe/ /почва + вода/Zn по времени с измерением потерь веса обоих электродов. В качестве почвы были взяты песок, глина, гумус. Поверхность образцов была 4×4×4 *см*. Zn имел чистоту 99,5%. Испытания проводились при влажности почвы 20% и при полном насыщении. Оказалось, что катодная защита в сильно насыщ. воздухом почве была менее эффективной, чем в менее насыщ. Более полная защита достигается в насыщ. водой почве. В. П.

45619. Расчет тока для катодной защиты металлов. Везер (Die Berechnung der Ströme beim kathodischen Schutz von Metallen. Weser B.), Metall, 1955, **9**, № 23-24, 1088—1089 (нем.)

Приведены основные положения и порядок расчета тока, необходимого для катодной защиты. По одному

предложению расчет должен вестись на основании дренируемого тока в 10 *ма/м²*, что может дать $6 \cdot 10^{15}$ *электронов/м²сек* и восстановить $1,6 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода. Влияние толщины слоя диффузии ρ на плотность тока I_l определяется ур-нием $I_d = 21,5/\rho$ *ма/м²*. Практически для получения защитного потенциала —0,85 *в* по медносульфатному электроду необходимо от 30 до 50 *ма/м²*. Приводятся ф-лы Швердфегера и Судрабина для определения величины защитного тока. В. П.

45620. **Непрерывный контроль величины защитного потенциала. Тули, Шангарнье** (Contrôle permanent des tensions d'anticorrosion. Touly, Changarnier J.), J. usines gaz, 1955, **79**, № 3, 91—93 (франц.)

Общие принципы, схема и анализ работы установки катодной защиты подземного металлич. кабеля от коррозии и блуждающих токов с непрерывным контролем величины защитного потенциала. Т. Ш.

45621. **Электрохимический способ замедления коррозии анодами, находящимися под напряжением. Харви, Стривер** (Electrolytic corrosion inhibiting and cleaning with energized anodes, Harvey H. Franklin, Jr., Streever Otis. J.), Nautical Gaz., 1953, **148**, № 12, 17, 21 (англ.)

Рассматривается электрохим. защита от коррозии и нанесение покрытия на металлич. поверхности, находящихся в соприкосновении с водой. Е. Д.

45622. **Новые ускоренные методы испытания на коррозию. Пиннер** (Progress report on development of a new accelerated corrosion test. Pinner W. L.), Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1953, **40**, 148—152 (англ.)

45623. **Оценка испытания травлением в щавелевой кислоте на основании испытаний, проведенных по единой программе. Стрейкер** (Results of cooperative testing program for the avaluation of the oxalic acid etching test. Streicher M. A.), ASTM Bull., 1954, № 195, 63—67 (англ.)

Стандартный метод испытания нержавеющих сталей на межкристаллитную коррозию (МК) в кипящей 65%-ной HNO_3 сравнивается с электролитич. методом испытания в 10%-ной $H_2C_2O_4$. При травлении в $H_2C_2O_4$ (при 1 *а/см²*, 1,5 мин.) выявляются следующие структуры сталей: 1) «ступенчатая» (только по границам зерен); 2) двойная (образование по границам зерен отдельных канав и ступеней; 3) «канавчатая» (зерна полностью окружены канавами). Параллельными испытаниями установлено: а) стали, показавшие при травлении в $H_2C_2O_4$ 1-ю и 2-ю структуры, не склонны к МК и поэтому не требуют испытания в HNO_3; б) стали, показавшие 3-ю структуру, склонны к МК и для уточнения должны дополнительно испытываться в HNO_3. Е. Д.

45624. **Коррозионные испытания. Риккобони, Папов, Веццози** (Beitrag zur Durchführung von Korrosionsversuchen. Riccoboni Luigi, Papoff Paolo, Vezzosi Jda Maria), Werkstoffe und Korrosion, 1955, **6**, № 12, 569—571 (нем.)

Описывается прибор для изучения скорости коррозии, позволяющий исследовать кинетику окислительных процессов. С. К.

45625. **Простой воспроизводимый метод определения степени очистки металла. Миллер, Хедман** (A simple reproducible method for determining metal cleaning efficiency. Miller Arnold, Hedman Edward A.), ASTM Bull., 1953, № 194, 51—52 (англ.)

Дано описание ускоренного испытания, позволяющего судить о качестве очистки, применяемой для латунных часовых деталей. Обезжиренные, промытые, протравленные, высушенные и смазанные синтетич. смазкой испытуемые образцы помещаются в стеклянную камеру с 100%-ной относительной влажностью при 65°. После 12-часовой выдержки производится осмотр образцов. По состоянию испытуемой поверхности (изменение цвета, наличие протравления, питтинга) судят о степени очистки. Установлена недостаточная эффективность керосино-эмульсных очистителей. Отмечается, что стандартные аммоний-олеатные р-ры не удаляют отпечатков рук, и поэтому требуется дополнительная промывка в метаноле. Приводится р-р для обезжиривания, травления, хранения образцов и порядок подготовки их к испытанию. Е. Д.

45626. **Сообщение о полярографическом методе контроля коррозии водопроводов. Новак** (Beitrag zur polarographischen Kontrolle der Wasserleitungskorrosion. Nowak Zdenek), Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1955, **5**, № 12, 388—392 (нем.)

Рассмотрены общие основы коррозии внутренней поверхности водопроводных стальных труб. Автор считает, что первостепенное значение для коррозии имеет содержание в воде растворенных газов и солей и что коррозия водопроводов сопровождается уменьшением содержания растворенного в воде O_2. Это дает точное представление о коррозии водопроводов, подающих мягкую воду, богатую CO_2 и O_2. Отбор проб, с последующим определением содержания кислорода, дает понятие о кинетике коррозионного процесса. Определение кол-ва кислорода в воде производится по Винклеру или полярографически по высоте волны кислорода. Полярографич. определения кислорода производят в таких электролитах, как 0,1 *M* NaOH, 0,1 *M* KCl, 0,1 *M* LiCl. В. П.

45627 К. **Защитные покрытия для металлов. Изд. 2-е. Бернс, Шух** (Protective coatings for metals. 2d ed. Burns Robert Martin, Schuh A. E.) (Monograph ser. Amer. chem. soc., № 129) Reinhold; Chapman, 1955, 643 p., ill., 12 doll) (англ.)

45628 П. **Способ пассивации. Лей, Штенгер, Вернер** (Passivierungsmittell. Ley Hellmut, Stenger Walter, Werner Willy) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ГДР 3241, 15.06.53

Патентуется способ дополнительной обработки поверхности Fe и других металлов, подвергнутых фосфатированию в фосфорной к-те или в р-рах для фосфатирования, заключающийся в промывке фосфатированных деталей в р-ре, содержащем нитриты, хромовую к-ту или хроматы, а также добавки, предотвращающие образование шлама, так, напр. в-ва, применяемые в текстильной пром-сти при промывке и крашении, снижают жесткость воды: пирофосфаты, метафосфаты, полифосфаты или органич. в-ва типа карбоновой аминокислоты, напр., Trilon. Р-р для промывки может содержать (в *г/л*): соды с добавкой $NaNO_2$ 1—10, а также Trilon 1—5 или нейтр. пирофосфата Na 1—10. Другой вариант предусматривает применение для промывки р-ра, содержащего 0,1—1,0 хромата Na и 0,1—10 нейтр. пирофосфата Na. Е. З.

45629 П. **Способы нанесения защитных металлических покрытий на тантал. Винклер** (Verfahren zur Herstellung von metallischen Schutzüberzügen auf Tantal. Winkler Otto) [W. C. Heraeus G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 881892, 6.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4714—4715 (нем.)]

На окисленную поверхность Та наносится гальванич. способом, испарением или набрызгиванием тонкий слой металлов 6—8 групп периодич. системы, преимущественно Pt с последующим диффузионным прокаливанием в высоком вакууме или в атмосфере инертного газа

при т-рах выше 500°. При этом пленка Ta_2O_5 разлагается, и между Та и покрытием возникает диффузионная зона, обеспечивающая прочное сцепление между ними. Л. К.

45630 П. **Полировка и глянцевка меди и ее сплавов** (Brightening and polishing copper and copper alloys) [Soc. Internationale de Brevets]. Австрал. пат. 159858, 2.12.54

Изделие из Cu и ее сплавов погружают в р-р состава (в вес. %): HNO_3 (36° Bé) 60—99, CrO_3 40—1. Е. Д.

45631 П. **Способ покрытия железных или стальных изделий оловянистой бронзой. Буркхардт** (Verfahren zum Umkleiden von aus Eisen oder Stahl bestehenden Gegenständen mit Zinnbronze. Burkhardt Hans) [Vereinigte Deutsche Metallwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 883385, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 7, 1585 (нем.)]

На покрываемые поверхности предварительно наносят слой Cu, затем изделие подвергают при высоких т-рах воздействию смеси газов, состоящей из паров, соединения Sn и восстановительных газов, и термич. обработке. Добавка соединения Sn производится при таких т-рах, при которых избегается образование расплавленной фазы. Е. З.

45632 П. **Способ нанесения коррозионностойких и особенно кислотостойких, твердых и износостойких кремнесодержащих защитных покрытий на железной основе. Фитцер** (Verfahren zur Erzeugung von korrosionsbeständigen und besonders säurefesten, harten und verschlei festen Si-haltigen Schutzschichten auf Eisenmetallen. Fitzer Erich). Австр. пат. 179456, 10.09.54 [Metalloberfläche, 1955, **9**, № 12, A 190 (нем.)]

Силицирование улучшает не только кислотостойкость Fe_3Si-пленки, но способствует также образованию плотноприлегающей и абсолютно кислотостойкой промежуточной зоны между этой пленкой и основным металлом. Этим слоем обеспечивается коррозионная стойкость, даже при пористости и механич. повреждениях поверхности. Содержание С в стали не должно превышать 0,4%, его, однако, можно изменить добавлением карбидообразующих элементов, как, напр., Ti, Nb, Ta, V и др. Возможно сплавление Fe с Mo и с W. Этим методом можно получать сплавы Fe-W-Mo, а также сплавлять Fe с другими элементами, как, напр., Cr, Ni, Co и др. при условии, чтобы Mo и W были в твердом р-ре, а не выделялись в виде интерметаллич. соединений (карбиды, нитриды и др.). Для силицирования Fe-Mo- или Fe-W-сплавов нужен незначительный до 0,1 *мм* внешний слой, содержащий W и (или) Mo. Слой легирующих элементов может быть нанесен металлизацией, плакировкой, цементацией, наплавлением или гальванич. способом. Силицирование может выполняться различными способами, напр., в парах $SiCl_4$ или же посредством газообразного HCl, взаимодействующего с соединениями Si. С. К.

45633 П. **Способ получения фосфатных покрытий на металлах, в частности на железе, стали и цинке, с помощью растворов фосфатов** (Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Metallen, insbesondere Eisen, Stahl und Zink, mit Phosphatlösungen) [Metallgesellschaft A.-G.]. Швейц. пат. 294030, 4.01.54 [Electroplat. and Metal Spraying, 1954, **7**, № 4, 156 (англ.)]

Патентуется р-р для фосфатирования железа, стали и цинка с таким pH при 50°, что покрытие содержит по крайней мере 90% фосфата. Е. Б.

45634 П. **Фосфатирование и раствор, применяемый для этой цели. Гибсон, Расселл** (Verfahren zur Aufbringung eines Überzugs und Phosphatierungslösung zur Durchführung dieses Verfahrens. Gibson Robert C., Russell William S.) [Parker Rust Proof Co.]. Австр. пат. 179941, 25.10.54 [Metalloberfläche, 1955, **9**, № 12, 189B (нем.)]

Универсальным препаратом для фосфатирования Al, Fe и Zn служит р-р, содержащий (в *кг*): 75%-ной H_3PO_4 167,8; HNO_3 42° Bé 324,3; ZnO 192,8; H_3BO_3 81,6; 60%-ного HF 74,5° и бифторида Na 77,1 в виде водн. р-ра крепостью 46,5° Bé при т-ре 27°. Если разбавить 60 *г* этого р-ра в 1000 *мл* воды, то для нейтр-ции 10 *мл* пробы потребуется 2,4—2,6 *мл* 0,1 н. NaOH по бромфенолблау и 19,5—20,5 *мл* этой же щелочи по фенолфталеину. Для создания указанных условий добавляются в ванну ZnO или H_3PO_4. Я. М.

45635 П. **Фосфатирование. Лей, Калленбак, Бедбур, Николсон, Уилкинсон** (Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Metallen. Ley Hellmut, Kallenbach Rudolf, Bedbur Peter, Nicholson Andrew, Wilkinson Cyril Frank). Пат. ГДР 3744, 18.07.53

Патентуется способ очистки и фосфатирования поверхности Fe и Zn, заключающийся в применении фсфатного р-ра (предпочтительно при pH 3,5—3,8). В качестве обезжиривающего в-ва и эмульгатора применяют полимер окиси этилена общей ф-лы $R—O(C_2H_4O)_n—R^1$ или органич. соединение, в молекуле которого находятся связанные азотом полиэфирные группы, имеющие общую ф-лу $RR_1N — (C_2H_4O_n) — R_2$, где R_1 — органич. радикал с цепью, содержащей по меньшей мере 8 атомов С, R_1 и R_2— органич. радикал или водород, а n— равно по меньшей мере 4. Обработку проводят при т-ре $> 65°$. В качестве эмульгатора используют спирт жирного ряда с добавкой окиси этилена. Е. З.

45636 П. **Состав для фосфатирования металлов. Миллер** (Phosphatizing composition. Miller Dariel E.) [Kelite Products., Inc.]. Пат. США 2715059, 9.08.55

Сухой порошкообразный кислый ортофосфат $Na_2H_7(PO_4)_3$ или $NaH_5(PO_4)_2$ получают смешением при 60° 1 вес. ч. гранулированного безводн. $Na_2H_2P_2O_7$ с 1—2 вес. ч. 85%-ной H_3PO_4. Водн. р-р продукта с pH 3—4 при низких конц-иях применяется для фосфатирования металлов. Е. Б.

45637 П. **Покрытие меди и медных сплавов цинком. Миядзима** (Plating of copper or copper alloys with zinc. Miyajima Takeyo) [Miyata Manufg. Co.]. Япон. пат. 6261, 7.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 20, 11964 (англ.)]

Cu или Cu-сплав и Zn погружают в 1 *л* р-ра, содержащего 30—500 *г* Na_2ZnO_2 и 3—50 *г* NaCN. Эти металлы связывают проводником. Получается покрытие Cu-Zn (5—10 : 90—5), которое промывают водой и сушат. В. П.

45638 П. **Повышение коррозионной стойкости бетона** (Improving corrosion resistance of concrete) [Rocla Pipes Ltd.]. Австрал. пат. 164100, 28.07.55

Патентуется способ повышения коррозионной стойкости бетона, заключающийся в обработке бетона 3—7%-ным р-ром фторосиликата Mg или Zn, а затем конц. р-ром (12—20% или более) фторосиликата Al. Я. Л.

45639 П. **Коррозионностойкий металлокерамический материал, содержащий смешанные карбиды. Редмонд, Грехэм** (Corrosion resistant sintered stock containing mixed carbides. Redmond John C., Graham John W.) [Kennametal Inc.]. Пат. США 2711009, 21.06.55

Патентуется коррозионностойкий металлокерамич. твердый сплав, состоящий из 42—72% карбида титана, не содержащего свободный Ti, свободный С. окислы и нитраты, а также состоящий из 4—15% твердого р-ра

комплекса карбидов, содержащего Nb, Ta, Ti и C, и 20—50% Ni-Mo-сплава, играющего роль связующего, содержащего 5—25% Mo. Уд. вес сплава равен 5,6—5,8 *г/см³*, H_{R_A} 83,5, предел прочности в поперечном направлении >105 *кг/мм²*. Сплав не окисляется при нагревании до т-ры 980°. Е. З.

45640 П. **Способы получения постоянно сохраняющих свои свойства пластичных антикоррозионных и уплотняющих веществ на основе парафиновых углеводородов** (Verfahren zur Herstellung plastisch bleibender Korrosionsschutz- und Abdichtungsmassen auf der Basis von Paraffinkohlenwasserstoffen) [Arobiga A.-G.]. Швейц. пат. 292808, 16.11. 53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 12, 7225 (англ.)]

Патентуется защитное покрытие из парафиновых углеводородов, содержащих высокополимеры, напр., полиэтилен или полиизобутилен, добавляемых для повышения т-ры плавления углеводородов. Даже когда т-ра плавления состава высока (~85°), он сохраняет пластичные свойства и при низших т-рах. Если необходимо, то в массу могут быть введены замедлители коррозии и наполнители. Парафины могут быть смешаны также с битумами, но последние ухудшают свойства состава и препятствуют образованию хорошей пленки. Типичная смесь имеет состав, применяемый при защите кабелей в Америке, состоящий из (вес. ч.): 100, полиэтилен 2—5, полиизобутилен 1—4, каолин 35, тальк или другие наполнители 30. Другие смеси содержат искусств. воск. Патентуемые составы могут применяться для защиты металлов одни или в комбинации с уплотняющими тканями и пленками. Л. К.

45641 П. **Способ нанесения металлических покрытий на зеркала, рефлекторы и т. п.** (Procédé de fabrication d'objets recouverts d'une couche metallique à reflexion speculaire) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1065768, 31.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 28, 6615 (нем.)]

На внутреннюю поверхность металлич. изделия, которая не схватывается с лаком, напр. этилцеллюлозой, лаковое покрытие наносится посредством шприцевания или распыления. Для повышения качества покрытия на металлич. поверхность перед покраской наносится склеивающее в-во, напр. эмульсия поливинилацетата. Н. С.

45642 П. **Антикоррозионная лента и способ ее получения. Траше** (Anti-corrosive band and process of production. Trachet J.). Австрал. пат. 156420, 27.05.54

Патентуется антикоррозионное покрытие в виде ленты, изготовленной из синтетич. высокомолекулярного углеводорода с общей ф-лой $CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot CH = CH_2$ с мол. в. 8000—20 000; лента покрыта с обеих сторон слоем низкомолекулярного парафинового углеводорода. Л. К.

45643 П. **Окрашенное коррозионностойкое покрытие. Хасс** (Gefärbte korrosionsbeständige Deckschicht. Hass Georg). Пат. ФРГ 923706, 21.02.55 [Metalloberfläche, 1955, 9, № 7, B108 (нем.)]

Патентуется вакуумный способ получения тонких окрашенных слоев коррозионностойких покрытий на любом материале (напр., на металле) путем испарения кислородсодержащих соединений Ti. Получаемый при этом обедненный кислородом слой затем оксидируют до получения окраски требуемого тона. Наиболее целесообразно применение указанных покрытий для получения зеркальных поверхностей с максим. отражательной способностью в определенном диапазоне длин волн, напр. обладающих интенсивной отражательной способностью в УК-части спектра и очень слабой в видимой части спектра. Указанные покрытия могут заменять керамич. глазури, обладая при этом более высокой эластичностью. При нанесении этих покрытий не требуется нагрева основного материала, и они могут наноситься на легкоплавкие материалы и пластмассы. Я. Л.

45644 П. **Процесс получения защитных покрытий, в частности для железа. Хаман, Клейншмидт, Тило** (Verfahren zur Herstellung die Korrosion insbesondere von Eisen verhütender Überzüge. Hamann Karl, Kleinschmidt Ernst, Thilo Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 920201, 15.11.54 [Dtsch. Farben-Z., 1955, 9, № 11, 436 (нем.)]

Патентуется способ получения покрытий с хорошими защитными свойствами на основе алкидных смол, содержащих нитрогруппы, с применением обычных пигментов для защиты от коррозии (окись Fe или сурик), а также и других известных пленкообразователей, напр. простого и сложного эфиров целлюлозы, поливиниловых соединений, хлоркаучука, фенольных или мочевино-альдегидных смол. Применяя красную окись Fe, получают лакокрасочное покрытие, пригодное для грунтовки железных листов. Я. Л.

45645 П. **Антикоррозионный состав. Коллен, Флаксман** (Rust preventive composition. Kollen Myron H., Flaxman Marcellus T.) [Union Oil Co.]. Канад. пат. 501522, 13.04.54

Патентуется антикоррозионный состав, содержащий 50—85% свинцового мыла таллового масла, 5—30% дегры свинцового мыла, 5—10% парафинового воска, 5—10% смазочного масла, 0,01—0,1% Co в форме маслорастворимой соли, летучий углеводородный р-ритель в кол-ве 30—70% от общего состава. Л. К.

45646 П. **Антикоррозионный состав** (Rust-preventive compositions) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 707162, 14.04.54 [Prod. Finishing, 1954, 7, № 8, 113 (англ.)]

Патентуется антикоррозионное покрытие для защиты деталей машин после удаления смазок или охлаждающих агентов, состоящее из р-ра смачивающего агента (сульфоната) и жира (ланолина) в инертном летучем органич. р-рителе, небольшого кол-ва гидрофобного в-ва, напр. гидрированного фурана или спирта, содержащего фурановое ядро, и небольших кол-в алифатич. спирта и алкиламина. Л. К.

45647 П. **Антикоррозионные составы. Спивак** (Rust-preventive compositions. Spivack John D.) [Tide Water Associated Oil Co.]. Пат. США 2687376, 24.08.54

Патентуется антикоррозионный состав, представляющий собой смесь некоррозионного в-ва и ди-N-карбоксиалкил-алканамида, в котором алканоильный радикал алканамидной группы является алканоильным остатком длинноцепочечной жирной к-ты. Л. К.

45648 П. **Антикоррозионный состав. Дейвис, Райт** (Corrosion preventive. Davis William S., Jr, Wright Donald L.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 504509, 20.07.54

Патентуется следующий антикоррозионный состав: 1) минер масло, полностью испаряющееся при т-ре ниже ~ 400°; 2) частично летучий замедлитель коррозии, состоящий из сульфонатов натрия и дегры в отношении 1 : 2, в кол-ве, достаточном для предотвращения коррозии, но взятый с таким расчетом, чтобы остаток после нагревания до ~ 400° не превышал 10 вес.% от общего состава; 3) полибутен с мол. в. 60 000—80 000 в кол-ве, достаточном для сообщения всему составу вязкости 350—1000 сек. по Сейболту при 100°. Л. К.

45649 П. **Антикоррозионный состав. Ширмейер** (Corrosion preventive compsition. Schiermeier

Knapel F.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2687965, 31.08.54

Патентуется антикоррозионный состав, содержащий (в вес.%): нефтяной смолы 55, сурепного масла 15 и уайт-спирита 30. Л. К.

45650 П. Материал для окраски. Локридж (Impression material. Lochridge Edwin H.) [Dental Perfection Co.]. Пат. США 2657971, 3.11.53

Патентуется материал для окраски следующего состава: гелеобразующий агент с кислотным радикалом (альгиновой, пектиновой к-т или карбоксиметилцеллюлозы); неорганич Ca- или Pb-соль, которая при взаимодействии с кислотным радикалом гелеобразующего агента дает водонерастворимый гель; соль щел. металла и этилендиаминтетракарбоновой к-ты как замедлители этой р-ции. Л. К.

45651 П. Талловое масло, получаемое сульфатным методом, в качестве замедлителя коррозии железа топливными нефтяными фракциями. Уайт, Ландис, Баккенсто (Sulfate process tall oil as a rust inhibitor for fuel fractions of mineral oil. White Ralph V., Landis Phillip S., Backensto Elwoord B.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2686713, 20.08.54

В качестве замедлителя коррозии Fe жирными топливными нефтяными фракциями рекомендуется 0,00003—0,008% (по весу) таллового масла, получаемого сульфатным методом. Н. Л.

45652 П. Антикоррозионная добавка к аммиачным растворам. Вебер, Зорг (Korrosionshemmender Zusatz zu ammoniakalischen Lösungen. Weber Richard, Sorg Karl Wilhelm) [Ges. für Linde's Eismaschinen A.-G.]. Пат. ФРГ 909882, 26.04.54 [Metalloberfläche, 1954, 8, № 7, B110 (нем.)]

Патентуется антикоррозионная добавка к аммиачным р-рам, находящимся в железных открытых или закрытых сосудах, в частности к поглотительным р-рам для холодильных машин. Такими добавками могут являться металлы или их кислородсодержащие соединения, которые растворяются в избытке аммиака с образованием комплексных соединений. Особенно пригодны для этой цели Zn, Cd и Cu или их окислы в конц-ии ~ 2 вес.%. Они образуют на поверхности железа тонкие беспористые слои, прочно связанные с поверхностью. Л. К.

45653 П. Изоляционные покрытия для электрических изоляторов и материалы, наносимые распылением на такие покрытия. Захариасон (Insulating coatings for electrical insulators and spray material for such coatings. Zachariason Richard Howard) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2708168, 10.05.55

Патентуется состав для получения стабильных покрытий на электрич. изоляторах с целью восстановления их электрич. сопротивления и твердости. Состав готовится из 600 вес. ч. воды как р-рителя, 72 вес. ч. низкощелочного силиката, связующего в-ва, содержащего силикаты Na и K, и окиси Al. Кол-во окиси Al зависит от размера частиц: при диам. 0,02 μ требуется ~ 120 вес. ч. и соответственно 1200 вес. ч. при 4 μ. Г. Р.

45654 П. Предотвращение коррозии. Гарднер (Corrosion prevention. Gardner F. T.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 705234, 10.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, ii 184 (англ.)]

Патентуется способ предотвращения коррозии в паровой фазе резервуаров, содержащих сырую нефть, из которой выделяются кислые сернистые пары совместно с O_2, разрушающие металл, путем впрыскивания NH_3 в кол-ве 3—20 мол.% по отношению к объему паровой фазы. Л. К.

45655 П. Способы коррозионной защиты внутренних поверхностей резервуаров и трубопроводов для моторного топлива. Байер (Rostschutzverfahren für die Innenflächen von Kraftstoffbehältern und -fernleitungen. Baier Hermann) [Adam Opel A.-G.]. Пат. ФРГ 880834, 25.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 2, 412 (нем.)]

Патентуется способ дополнительной обработки фосфатного слоя на внутренних поверхностях резервуаров и трубопроводов холодным р-ром жидкого стекла конц-ии ~10—20%. Получается стойкое антикоррозионное покрытие. Л. К.

45656 П. Способ измерения коррозионного действия жидкостей. Метлер (Method for measuring corrosivity of fluids. Metler Alvin V.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2679752, 1.06.54

Патентуется способ измерения агрессивного действия к-т, который заключается в том, что металлич. мембрана выдерживается в испытуемой жидкости до начала видимого коррозионного разрушения и после этого подвергается механич. испытанию в условиях различного давления на каждую сторону мембраны. Сопоставление прочности мембраны до коррозионного испытания с прочностью после испытания служит критерием агрессивности к-ты. Л. К.

См. также: Теоретич. вопр. 42835—42837. Защита от коррозии 43697, 44868, 44878, 45024—45028, 45031

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

45657. Введение в теорию подобия. Зимес (Einführung in die Ähnlichkeitslehre. Siemes W.), Chemiker-Ztg, 1955, 79, № 3, 71—74 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Популярно изложены теории подобия и размерностей. Дан пример применения теории размерностей для вывода обобщенного ур-ния мощности, потребляемой мешалкой. Е. Х.

45658. Распределение скорости между параллельными стенками. Шлингер, Сейдж (Velocity distribution between parallel plates. Schlinger W. G., Sage B. H.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 12, 2636—2639 (англ.)

45659. Движение жидкостей сквозь тонкие пористые слои. Сантдьёрдь (Mişcarea lichidelor prin materiale poroase subţiri. Szentgyorgy P.), Rev. chim., 1955, 6, № 11, 616—618 (рум.; рез. русс.)

Изучалось движение жидкостей сквозь фильтровальную бумагу различной плотности на основе допущения, что бумага состоит из ряда капиллярных каналов одного радиуса. Высота l столба жидкости в капилляре определялась по ф-ле: $l^2 = R\sigma \cos\theta \cdot t(2\eta)^{-1}$, где R — радиус капилляра, σ — поверхностное натяжение жидкости, η — вязкость жидкости, θ — краевой угол и t — время. Зависимость l от $t/2$ выражается для различных жидкостей (H_2O, C_2H_5OH, $CHCl_3$, ацетон) и сортов бумаги различной плотности рядом прямых, проходящих через начало координат. Приве-

дены значения угловых коэфф. прямых и значения радиусов капилляров, рассчитанных по ф-ле $\mathrm{tg}\varphi = \sqrt{R\sigma \cos \theta/(2l)}$. Я. М.

45660. Некоторые вопросы теории течения вязкопластической среды. Воларович М. П., Гуткин А. М., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 9, 37—42

Изложен приближенный метод решения задач стационарного течения вязкопластич. среды, заключающийся в следующем: 1) для области, где имеет место течение, решается задача о движении вязкой ньютоновской жидкости при данных внешних условиях; 2) форма ядра (т. е. области, где течения нет) определяется таким образом, чтобы на его поверхности могло соблюдаться условие постоянства интенсивностей скоростей сдвига; 3) величина ядра определяется из условия: сумма всех действующих сил (включая θS, где θ — предельное напряжение сдвига и S — поверхность ядра) равна нулю; 4) находятся два приближенных решения, из которых одно заведомо больше истинной величины, а второе меньше. Для этого в одном случае из суммы сил, вызывающих течение, вычитается θS_1, а в другом случае — θS_2, где S_1 и S_2 — экстремальные величины поверхностей, ограничивающих область течения; 5) лучшее приближение получается, если из суммы сил, вызывающих течение, вычесть произведение θ на некоторую среднюю величину поверхности. В. Р.

45661. Течение вязко-пластических жидких дисперсных систем в конической насадке и погружение конуса в дисперсные системы. Тябин Н. В., Пудовкин М. А., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1953, № 17, 94—108

45662. Формы течения газожидкостных смесей и границы их устойчивости в вертикальных трубах. Козлов Б. К., Ж. техн. физики, 1954, **24**, № 12, 2285—2288

Сообщаются результаты исследования, проведенного с помощью фото- и киносъемки, формы течения воздухо-водяной смеси в вертикальной трубе диам. 25 *мм* из органич. стекла. Форма течения газо-жидкостной смеси зависит от скорости движения смеси в трубе, объемного газосодержания в смеси, угла наклона трубы к горизонту, направления движения газа и жидкости и физ. свойств последних. Опыты велись при изменении объемного газосодержания в смеси $0 \div 1$ и скорости смеси $0{,}1 \div 20$ *м/сек* при среднем давлении в трубе 1,5 *ата*. Наблюдалось 6 форм течения газо-жидкостных смесей: пузырьковая, пробковая, пробково-диспергированная, эмульсионная, пленочно-эмульсионная и капельная (в виде тумана). Для всех форм течения приведены ф-лы зависимости объемного газосодержания от определяющего критерия Фруда для смеси. Предполагается, что найденные закономерности для трубы диам. 25 *мм* можно с некоторым приближением распространить и на другие размеры труб до диам. 100 *мм*. Ю. С.

45663. Падение давления в двухфазном потоке. Бигелл, Хупс (Acceleration pressure drops in two-phase flow. Begell William, Hoopes John W., Jr), U. S. Atomic Energy Comm. Rpts, 1954, CU-18-54-At-dP-Ch. E, 1—14 (англ.)

Наиболее распространенным методом расчета падения давления в 2-фазных системах, состоящих из жидкой и газообразной или паровой фаз, является метод, разработанный Мартинелли и Нельсоном. Этот метод может применяться для гидравлич. расчетов пневматич. подъемников (эрлифтов), паровых котлов, испарителей, конденсатных линий, атомных реакторов и др. В связи с изменением условий на пути движения потока в трубе расчет потери давления ведется ступенчато. Описано применение указанного метода для расчета падения давления в движущейся по трубопроводу испаряющейся смеси. Е. Х.

45664. Турбулентность жидкости и осаждение суспензий. Маррис (Fluid turbulence and suspended sediment. Marris A. W.), Canad. J. Technol., 1955, **33**, № 6, 470—493 (англ.)

На основании аналогии между турбулентным переносом и переносом за счет осаждения выведено ур-ние, выражающее распределение конц-ии суспендированного в-ва по высоте потока для случая, когда частицы бесконечно малого размера суспендированы в турбулентном потоке жидкости, движущемся над гладкой стенкой: $c_z / c_1 = [(a + b \ln \mathrm{Re}) \cdot \ln [1/(1 - z)] + c \sum_{1}^{\infty} (z^n / n^2)] / [d (\ln \mathrm{Re})^2 + e \ln \mathrm{Re} + f]$, где c_z и c_1 — конц-ии у основания и на высоте $z = 1 - y/h$ ниже поверхности уровня жидкости (h — высота потока жидкости, y — расстояние рассматриваемого сечения от основания потока); Re — критерий Рейнольдса, рассчитанный по составляющей скорости u_T, параллельной стенке ($u_T = \sqrt{\tau_0/\rho}$, τ_0 — напряжение сдвига у стенки, ρ — плотность жидкости); a, b, c, d, e и f — константы, определяемые значениями констант в ур-нии поля скоростей. Результаты расчетов по этому ур-нию сравнены с расчетом по ф-ле, выведенной на основании предположения о том, что в турбулентном потоке устанавливается равновесие между переносом вверх за счет турбулетности и осаждением под действием силы тяжести (Anderson A. G., Trans, Am. Geophys. Union, 1942, **23**, 678). Указано, что в этой ф-ле показатель степени должен быть уменьшен примерно вдвое. Сравнение расчетов с эксперим. данными показывает, что оба ур-ния дают более равномерное распределение конц-ии по высоте потока, чем фактич. Выведено следующее ур-ние для определения кол-ва W'_Q суспендированного в-ва на единицу высоты потока: $W'_Q = c_m u_T \ln \mathrm{Re}$, где c_m — средняя конц-ия. В. К.

45665. Технические расчеты по движению суспензий в трубе. Огава (管内における浮游流砂の流砂量について. 小川元), 土木學會誌, Добоку гаккайси, J. Japan Soc. Civil. Engrs, 1955, 40, № 9, 7—10 (япон.; рез. англ.)

Предложен метод расчета общего кол-ва твердого материала, протекающего по трубе в виде суспензии. А. Р.

45666. Применение диаграммы соотношения модифицированных коэффициента трения f и критерия Re при движении жидкости через насадочные колонны. Мене, Вишен, Гедам (On the use of modified f versus Re plot for fluid flow through packed columns. Mene P. S., Vishen P. N., Gedam B. V.), Trans. Indian Inst. Chem. Engrs, 1953—1954, 6, 174—176 (англ.)

Предложен метод определения диаметра насадочных колонн по заданной характеристике насадки, величине потока и перепаду давления. По аналогии с ур-ниями, характеризующими протекание жидкостей по трубам, выведена зависимость между модифицированными коэфф. трения f и критерием Re, в которых учтено влияние диаметра, фактора формы элементов насадки и ее пористость. Приведена диаграмма зависимости $\lg f \cdot \mathrm{Re}^2$ от $\lg \mathrm{Re}$ и пример расчета. Л. Х.

45667. Применение радиоактивных изотопов для изучения распределения потоков жидкости в насадке.Ояма, Аиба)ラジオアイソトープを應用した充塡層中の液の流の分布について・大山義年，合葉修一) 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 6, 289—291 (япон.)

45668. Псевдоожижение твердых частиц. **Х и р а и, Ф у к а я, С и м а д а, М и с и м а** (固體粒子の流動. 平井嘉吉, 深谷幸太郎, 島田明, 三島幸藏), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1953, **17**, № 11, 438—447 (япон.; рез. англ.)

На основании анализа обширного эксперим. материала, представленного в литературе, получены ур-ния, связывающие основные переменные, которые характеризуют псевдоожиженное состояние гранулированных твердых частиц: перепад давления, высоту слоя, физ. свойства газа и твердых частиц. Предложенные ур-ния имеют в своей основе общее соотношение для случая течения жидкости или газа через трубу, заполненную насадкой, установленное в работах Лева (Leva M., Chem. Engng Progr., 1948, **44**, № 7, 511; № 8, 619). Библ. 7 назв. Ю. П.

45669. Свойства псевдоожиженных твердых частиц. III. Смешиваемость (квазирастворимость). **Ф у р у к а в а, О м а э** (流動粉體の性質.第3報.混和性（準溶解性）について古川淳二，大前劢），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 8, 557—560 (япон.)

Исследовано распределение гранулированных твердых частиц, отличающихся размером зерен и уд. весом, в псевдоожиженном слое. Опыты проводились с различными сортами песка в вертикальной цилиндрич. колонне, снабженной рядом боковых отводов для отбора проб; псевдоожиженное состояние поддерживалось водой, расход которой измерялся. Установлена аналогия со свойствами р-ров высокомолекулярных соединений. Получено ур-ние, описывающее распределение частиц в псевдоожиженном слое, образованном двумя различными гранулированными материалами, каждый из которых содержит зерна одинакового размера (для данного материала). Ю. П.

45670. Механические способы обеспыливания. **Э ш е** (Mechanische Entstaubungsverfahren. E s c h e C.-G.), Technik, 1955, **10**, № 11, 669—673 (нем.)

Приведен обзор применяемых в пром-сти центробежных пылеуловителей большой производительности и указаны возможности снижения их гидравлич. сопротивления путем применения различных дополнительных устройств (направляющих лопаток в газоходах и т. п.). Указаны достоинства и недостатки батарейных циклонов и даны характеристики циклонов с горизонтально расположенными элементами (фирмы Фейфель), а также центробежного барабанного пылеуловителя (фирмы Ротекс), отличающихся компактностью, высокими производительностями и к. п. д. Приведены краткие сведения о новейших способах обеспыливания с использованием ультразвука и ускорения Кориолиса. Промышленные ультразвуковые установки США имеют производительность до 120 000 *м³/час*, к. п. д. до 96% (при очистке газа от сажи) и работают при частоте колебаний 1—30 *кгц* (у одной установки до 200 *кгц*). Сила звука достигает 170 *дб*. Пылеуловитель, работающий с использованием ускорения Кориолиса, представляет собой вентилятор особой конструкции с загнутыми вперед лопатками. Пылеуловители такого типа еще не получили промышленного применения. В. Р.

45671. Новые усовершенствования в очистке воздуха. **С и л в е р м а н** (New developments in air cleaning. S i l v e r m a n L e s l i e), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1954, **15**, № 3, 183—192 (англ.)

Приведен обзор современных устройств для очистки воздуха от взвешенных в нем частиц, включая устройства, использующие дожигание, каталитич. сгорание, звуковую и термич. агломерацию. Термич. осаждение используется только для отбора проб воздуха, а звуковая агломерация хотя и проверялась в полузаводских условиях, но не получила промышленного применения. Наибольший прогресс достигнут в области фильтрации газов через слои новых синтетич. волокон: стеклянных, орлона и др. Слой стеклянных волокон диам. 0,5—1 μ, толщиной 0,25 *мм* улавливает дым диоктилфталата с размером частиц 0,3 μ на 99,98%. Такой фильтрующий слой стоек против большинства к-т (кроме HF), выдерживает т-ру до 540° и обладает большой прочностью. Выпускаемый фирмой Корборундум фильтрующий материал «фибрафракс» из волокон силиката Al диаметром до 1 μ дает такую же эффективность пылеулавливания при т-рах, достигающих 1650°. Фильтр из стеклянных волокон общей толщиной слоя до 2 *м* успешно используется для очистки от радиоактивной пыли отходящих газов атомных установок. В центробежных скрубберах важным усовершенствованием явилось применение форсунок высокого давления, дающих при 28 *ати* очень тонкий водяной туман. Таким устройством удавалось улавливать на 70% пыль с частицами диам. 0,3 μ из отходящих газов электрич. печей для ферросилиция при перепаде давления газа всего 25—50 *мм* вод. ст. Расход воды на этих форсунках мал, но требуется чистая, фильтрованная вода. Испытания нового фильтра воздухоочистителя «электрополяр» со слоем из стеклянного волокна, помещенным между 2 металлич. сетками, на которые подается разность потенциалов в 15—20 *кв*, показали, что степень пылеулавливания повышается с 85 до 95% сравнительно с работой фильтра без подачи напряжения. Каталитич. дожигание является эффективным средством борьбы с дурно пахнущими отбросными газами и ведется 2 способами: а) на керамич. насадке, покрытой тонким слоем Pt-катализатора; б) на фильтрующей рамке, собранной из лент Pt. Оба способа требуют предварительного разогрева до 260° или более, прежде чем катализатор возбудит самостоятельное горение газа. Библ. 17 назв. Ю. С.

45672. Воздухоструйный аппарат Вентури для агломерации промышленных аэрозолей. **В е р** (Le procédé «Aérojet-Venturi» pour l'agglomération des aérosols industriels. V e r t M. G.), Techn. mod. 1955, **47**, № 1, 11—12 (франц.)

Воздухоструйный аппарат Вентури (ВА) служит для создания вторичного аэрозоля (микротуман), который, соединяясь с частицами первичного аэрозоля (очень тонкие частицы, взвешенные в газе), увеличивает их и благодаря этому позволяет улавливать в обычных сепараторах. В ВА осуществляется пневматич. распыление, для чего струя жидкости с малой скоростью вводится в воздушную струю, движущуюся со сверхзвуковой скоростью. Характеристики полученного микротумана определяются как функции от давления сжатого газа на входе в распылитель, а также от расхода, вязкости и поверхностного натяжения распыляемой жидкости. Смешение первичного и вторичного аэрозолей происходит перед сепаратором, причем чатицы первичного аэрозоля увеличиваются $\sim$ в 10 раз. ВА могут применяться для очистки газов, содержащих капли к-т, частицы дыма, пыли и т. д. Указывается на возможность применения ВА для значительного улучшения работы установок, в которых агломерация осуществляется с помощью сверхзвуковых колебаний. С. Я.

45673. Исследование работы многополочного пенного пылеуловителя. **П о з и н М. Е., М у х л е н о в И. П., Д е м ш и н В. Я.**, Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 11, 1231—1234

Сообщаются результаты опытов по улавливанию пыли из воздуха посредством небольшой стеклянной лабор. модели 4-полочного пенного газопромывателя. Конц-ия пыли $\sim$8 *г/м³*, скорость воздуха в сечении модели 1,5 *м/сек*, уд. расход воды 0,48 *л/м³*, размеры частиц 0—5 μ (11%), 6—60 μ (89%). Опытами установ-

лено, что повышение степени улавливания пыли при увеличении числа решеток происходит весьма незначительно. Так, на 1-й полке было уловлено (в %): 96,3 всей пыли, на 2-й—36,5 остатка, на 3-й—23,2 остатка, а на 4-й—13,1 остатка. Общая степень улавливания пыли увеличилась с 96,3% для однополочного до 98,4% для 4-полочного. Делается вывод о наибольшей экономичности однополочного пенного газопромывателя. Ю. С.

45674. **Дисперсный состав различных порошков и эффективность некоторых циклонных пылеуловителей. Иноя, Кимура** (粉末粒度分布とサイロン集塵器の効率. 井伊谷鋼一, 木村典夫), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, 18, № 4, 154—159 (япон.; рез. англ.)

Дисперсный состав различных порошков (талька, углекислого Na, мела, зубного порошка, летучей золы, доломита и глины) определялся 2 методами седиментации в жидкости (Андреасена и Келли) и методом воздушной классификации. Измерялась также уд. поверхность порошков методом Блена. Улавливание тех же порошков производилось в 9 опытных циклонах диам. 98—300 *мм*, отличающихся формой и площадью сечения входного патрубка, углом наклона конич. части, общей длиной, типом ввода воздушно-пылевой смеси (тангенциальный, спиральный, угловой). Испытания проводились при входной скорости от 4 до 17 *м/сек*. Отмечаются частые расхождения результатов, полученных методами седиментации и воздушной классификации. При сопоставлении кривой распределения дисперсного состава, полученной методом воздушной классификации с кривой фракционной степени улавливания того же порошка циклоном, последняя ложится рядом или слегка ниже первой. Поэтому на основании кривой распределения дисперсного состава можно приблизительно установить эффективность циклона. Не удалось установить зависимость между поверхностью порошков и эффективностью их улавливания в циклоне. Ю. С.

45675. **Электрическая газоочистка. Основы, принцип действия и опыт работы. Хейнрих** (Die elektrische Gasreinigung. Grundlagen, Arbeitsweise und Erfahrungen. Heinrich D. O.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1955, 7, № 8, 346—350 (нем.)

Приведены достоинства и недостатки трубчатых и пластинчатых электрофильтров для очистки газа от взвешенных в нем твердых или жидких частиц. Подробно рассмотрен механизм зарядки взвешенных в газе частиц, а также действие электрич. поля на заряженные частицы и извлечение последних из газопотока со скоростью, определяемой силой поля, сопротивлением среды и динамич. вязкостью движущегося газового потока. Ю. С.

45676. **Исследование аппаратуры звуковой агломерации. Звуковой генератор и агломерационная башня. Иноуэ** (音波集塵裝置の一考察. 音波發生機と凝集塔. 井上一郎). 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, 18, № 4, 180—186 (япон.; рез. англ.)

Описаны результаты опытов со звуковым генератором типа пневматич. сирены с вращающимся перфорированным ротором. Генератор устанавливался сверху вертикальной башни, в которой производилась агломерация звуковыми волнами аэрозоля, причем удаленные из газа твердые частицы улавливались в установленном за башней пылеуловителе типа циклона. В качестве аэрозолей применялись дымы хлористого аммония, 4-хлористого титана, табака с размерами частиц 1—10 μ. Основное внимание в опытах было обращено на конструкцию и эффективность звукового генератора. В результате опытов найдена оптимальная форма отверстий в статоре и роторе звуковой сирены. Предложены ф-лы для определения отдаваемой генератором акустич. мощности, акустич. интенсивности звукового поля в башне и степени агломерации частиц в этом поле. Ю. С.

45677. **Предварительный расчет остаточной влажности при механическом влагоудалении. Батель** (Vorausberechnung der Restfeuchtigkeit bei der mechanischen Flüssigkeitsabtrennung. Batel W.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, 27, № 8/9, 497—501 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведены исследования по определению остаточной влажности при механич. влагоудалении. Установлена функциональная зависимость остаточной влажности от формы и размера зерна влажного материала, от его смачиваемости, а также от пустот между зернами и от пористости материала. Результаты исследований позволяют оценивать эффективность действия (к. п. д.) аппаратов для влагоудаления в зависимости от свойства и структуры материала. И. С.

45678. **Распределение давления жидкости в осадке при проведении опытов по определению его сжимаемости и проницаемости. Окамура, Сирато** (點火栓用泥の壓縮透過實驗に基づくP分布. 岡村幸雄, 白戸紋平), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 3, 111—118 (япон.; рез. англ.)

Описан консолидометр с диаметром поршня ~50 *мм*, применяемый для определения сжимаемости и проницаемости осадков, а также способ определения при помощи этого прибора распределения давления жидкости P_x по толщине осадка (см. РЖХим, 1955, 42127). На осадке, полученном путем фильтрации суспензии, применяемой для получения запальных свечей, при различных постоянных давлениях было исследовано изменение его пористости ε и величины P_x. Исследование проведено по 2 методам: при помощи консолидометра и путем обычной фильтрации при постоянном давлении. По первому способу средняя пористость осадка находилась по ур-нию $\varepsilon_{ср} = \int_{x/L=0}^{x/L=1} \varepsilon \cdot d(x/L)$, а по второму — по ур-нию $\varepsilon_{ср} = \rho_s (m-1) [\rho_s (m-1) + \rho]^{-1}$, где x — расстояние данного слоя осадка от его границы с жидкостью, L — толщина осадка, ρ_s — уд. вес твердых частиц осадка, ρ — уд. вес фильтрата, m — отношение веса влажного осадка к весу сухого. Величина P_x по второму способу находилась путем непосредственных измерений. Установлено, что значения $\varepsilon_{ср}$, найденные по обоим методам, хорошо совпадают, а значения P_x, определенные по тем же методам при идентичных условиях, заметно различаются. Ю. Д.

45679. **Распределение давления жидкости в осадке во время фильтрации при постоянном давлении. Окамура, Сирато** (恒壓濾過ケーキ内の液壓分布. 岡村幸雄, 白戸紋平), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 3, 104—110 (япон.; рез. англ.)

Исследовано распределение давления жидкости по толщине осадка при фильтрации при постоянном давлении суспензий кизельгура (I) и суспензий, применяемых для изготовления запальных свечей (II). Получено ур-ние: $x/L = [(P_0 - P_x)/P_0]^{\nu}$, где x — расстояние данного слоя осадка от его границы с суспензией, L — толщина осадка, P_0 — давление жидкости на поверхность осадка на границе его с суспензией, P_x — давление жидкости на осадок на глубине x, ν — экспериментально находимая постоянная, для I равная 0,83 и для II равная 0,48. Отмечено, что величина ν может быть принята как мера несжимаемости

осадка. Указано, что v почти не зависит от объема полученного фильтрата, конц-ии суспензии и разности давлений при фильтрации. Ю. Д.

45680. **Фильтрация, фильтры и фильтрующие среды. I. II. III. Рефсон** (Filtration filters and filtermedia I, II, III. R e f s o n B. H.) Chem. Prod., 1955, 18, № 11, 411—414; № 12, 467—471; 1956, 19, № 1, 17—20 (англ.)

Даны принципы современной техники фильтрации в хим. пром-сти, установленные на основании работы в этой области в течение последних 5 лет. В особенности подробно рассмотрены свойства и структура фильтрующих сред. Ю. Д.

45681. **Указания по промышленной фильтрации. Пратт** (A guide to industrial filtration. P r a t t J.), Industr. Chemist, 1955, 31, № 368, 452—454 (англ.)

Приведены краткие сведения о 6 методах предварительной обработки суспензий для улучшения условий фильтрования: осаждение и декантация или сгущение; классификация и отделение мути; уменьшение вязкости нагреванием; установление желательной величины pH; флокуляция и коагуляция; добавление вспомогательных фильтрующих в-в или нанесение вспомогательного фильтрующего слоя. Ю. Д.

45682. **Фильтрация с применением вспомогательных фильтрующих веществ или предварительно нанесенного вспомогательного фильтрующего слоя. Неф** (Filter und Filtration unter besonderer Berücksichtigung des Anschwemmverfahrens und der Filterhilfsmittel. N ä f P. L.), Chem. Rundschau, 1955, 8, № 22, 470—472 (нем.)

Обзор. Ю. Д.

45683. **Применение минеральной ваты в качестве фильтрующей среды. Мак-Грегор** (Mineral wool as a filtration medium. M a c G r e g o r), Export Rev. Brit. Drug and Chem. Ind., 1955, 16, № 187, 42, 45 (англ.)

Указаны области и условия применения минер. ваты для очистки газов и жидкостей от взвешенных в них частиц. Ю. Д.

45684. **Свойства фильтрующей массы и фильтрующих слоев для фильтров «Зейтц». Салач, Достал** (Die Beurteilung der Filtermasse und der Filterschichten zum «Seitz»-Filter. S a l a č V., D o s t á l V a l e n t i n), Dtsch. Genussmitt.-Z., 1953, 5, № 8, 206—207 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 5020.

45685. **Центрифуги. Разделяющие устройства с высокой степенью разделения. Травинский** (Zentrifugen. Trenngeräte mit höchster Abscheidungswirkung. T r a w i n s k i H.), Chem.-Ingr-Techn., 1954, 26, № 4, 189—201 (нем.)

Приведен обзор конструкций разделяющих и фильтрующих центрифуг и приводятся ф-лы для расчета их производительности и потребляемой мощности. Рассмотрен метод моделирования центрифуг и их применение для процессов экстракции. Указывается, что расчет расхода энергии на разделение в гидроциклонах и воздушных циклонах аналогичен расчету для центрифуг. Приведены характеристики промышленных центрифуг и дана их классификация. Библ. 32 назв. И. С.

45686. **Сверхцентрифуга «Шарплес».**— (A super — centrifuga «sharples» é a solução para êste caso.—), Rev. brasileira quim., 1955, 40, № 236, 202, 204 (порт.)

Описана конструкция сверхцентрифуги, работающей со скоростью 13 200 об/мин; центрифуга очищает масла от примесей, имеющих размеры 1—2 μ. Е. С.

45687. **Проектирование мешалок. Пек** (The design of mixers. P e c W i l l i a m C.), Industr. Chemist, 1955, 31, № 371, 593—597 (англ.)

Рассматриваются вопросы, связанные с проектированием мешалок для различных сред. Приведены 2 принципиальные зависимости, которые должны лежать в основе проектирования: $\mu_a \sim 1/n$ и $1/\mu_a \sim D/d$, где μ_a— вязкость среды; D — диаметр сосуда; d — диаметр окружности, описываемой лопастью мешалки. Кратко описаны конструктивные особенности и области наиболее эффективного использования основных типов мешалок (лопастных, пропеллерных, турбинных), виды потоков, создаваемых мешалками, влияние формы сосудов, положения мешалок и наличия отражательных перегородок на характер потока, а также некоторые вопросы перемешивания паст и порошков. М. П.

45688. **Проблема смешивания твердых материалов. Лист** (Probleme der Misch- und Knettechnik. L i s t H.), Chimia, 1954, 8, № 5, 129—132 (нем.)

Рассмотрен вопрос о выборе периодически или непрерывно действующих смесителей с точки зрения дозировки, качества продукта, расхода энергии, потребной площади помещения и обслуживания, а также потребной производительности. Отмечаются достоинства шнековых смесителей непрерывного действия фирмы Бусс (Швейцария) с одним шнеком и с пальцами на корпусе. Эти смесители могут также быть применены для проведения хим. р-ций, растворения и измельчения. Смеситель такого типа может быть успешно применен для обработки пастообразных или кашеобразных масс. Высокое внутреннее трение вязкой фазы может быть использовано для тонкого измельчения в смесителе пигментов, агломеризованных в соответствующем связующем. Е. Х.

45689. **Статистический метод оценки смесителей. Штанге** (Beurteilung von Mischgeräten mit Hilfe statistischer Verfahren. S t a n g e K.), Chem.-Ingr-Techn., 1954, 26, № 3, 150—155 (нем.)

Приведен метод сравнительной оценки смесителей различных типов для выбора оптимальной конструкции в каждом отдельном случае. Эта проблема рассматривается применительно к смешению 2 зернистых материалов в периодически работающем смесителе. Указывается, что для сравнения необходимо: 1) установить допустимые отклонения соотношения обоих компонентов в отдельных пробах смеси от идеального соотношения, определяемого кол-вами компонентов, вводимых в смесь; 2) установить, какая доля из всех проб должна удовлетворять первому требованию; это зависит от степени гомогенности, которую желательно получить; 3) провести эксперим. смешивание и отобрать определенное кол-во проб через различные промежутки времени; определить состав этих проб и отклонения этого состава от идеального; установить изменение указанных отклонений в зависимости от времени; 4) определить длительность процесса смешивания для получения смеси, которая удовлетворяла бы первому требованию; 5) определить расход энергии для получения этой смеси. На основе данных о длительности процесса смешивания и расхода энергии устанавливают, какой смеситель является оптимальным. В основу определения положен статистич. метод. Приведен ряд ф-л и графиков, дающих зависимость между отдельными параметрами, характеризующими процесс смешения. Е. Х.

45690. **Современные дозирующие насосы. Руссо** (Solution moderne du dosage. Les pompes doseuses. R o u s s e a u J.), Génie chim., 1955, 73, № 6, 163—169 (франц.)

Последним достижением в области дозировки жидкостей являются поршневые дозировочные насосы с переменной производительностью, которая регулируется автоматически под действием сервомотора.

Последний получает соответствующие импульсы от прибора, измеряющего значение того фактора (напр., pH), который определяет кол-во дозировочной жидкости, вводимой в процесс. Изложены основы работы поршневых насосов. Описано устройство уплотнений, клапанов и передач. Даны некоторые указания по эксплуатации дозировочных насосов и другого связанного с ним оборудования. Е. Х.

45691. Исследование местной теплоотдачи при вязкостном движении жидкости в круглой трубе. Петухов Б. С., Краснощеков Е. А., Нольде Л. Д., Тр. Моск. энерг. ин-та, 1955, № 25, 27—50

Измерения местных значений коэфф. теплоотдачи α при ламинарном течении в круглой трубе производились методом толстостенной трубы (внутренний диаметр $d = 12$ *мм*, толщина стенки 35 *мм*) путем измерения т-р на ее внутренней и внешней поверхностях и определения температурного поля в стенке. Опыты производились с охлаждением и нагреванием масла МС при начальных т-рах ($t_{ж1}$) 40—140°. Исследование охватывает широкую область изменения определяющих критериев: $\mu_c / \mu_1 = 0{,}08 - 1500$; $\mathrm{Pr} = 130$—3900; $\mathrm{Re} = 44 - 2100$; $\mathrm{Gr} = 7 - 3300$ и $\mathrm{Gr}\cdot\mathrm{Pr} = (20 - 720)\cdot 10^3$, где μ_c и μ_1 — вязкости масла при $t_{ж1}$ и местной внутренней т-ре стенки t_c. Анализ опытных данных показал: 1) изменение вязкости масла μ с т-рой существенно влияет на теплообмен и это влияние может быть учтено одним симплексом μ_c / μ_1 (с уменьшением μ_c / μ_1 от 650 до 0,1 α возрастает в 3,5 раза); 2) значение Nu не зависит от Pr; 3) α не зависит от $\mathrm{Gr}\cdot\mathrm{Pr}$, т. е. в исследованной области влияние естественной конвекции незначительно. Обобщение данных привело к критериальному ур-нию, справедливому как при нагревании, так и при охлаждении жидкости: $\mathrm{Nu} = c(\mathrm{Pe}\cdot d/x)^{1/3}\cdot(\mu_1/\mu_c)^n\cdot\varepsilon$, где x — расстояние от начала трубы. При $0{,}08 \leqslant \mu_c/\mu_1 \leqslant 10$ величины $c = 1{,}03$ и $n = 1/6$, а при $10 \leqslant \mu_c/\mu_1 \leqslant 1500$ величина $c = 0{,}93$ и $n = 1/8$. Поправка на гидродинамич. начальный участок ε может быть вычислена по ур-нию $\varepsilon = 0{,}61\,(\mathrm{Re}\cdot d/x)^{0,12}$, справедливому при $(\mathrm{Re} d/x) \geqslant 61{,}6$. При $(\mathrm{Re}\, d/x) < 61{,}6$ $\varepsilon = 1$. А. Р.

45692. График для определения коэффициентов теплоотдачи при конденсации. Венкатесварлу (Condensation film coefficients Plotted. Venkateswarlu D.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 9, 210, 212 (англ.)

Отмечается, что рассчитанные по ур-нию Нуссельта значения коэфф. теплоотдачи часто отличаются от найденных экспериментально более чем на 50—70%. Предлагается производить расчет на основании использования опытных значений коэфф. теплоотдачи, которые систематизированы и представлены в виде графика для случаев конденсации паров метанола, пропанола, бутанола, амилового спирта, метил-, этил-пропил- и бутилацетатов, ацетона, бензола, хлорбензола и воды на вертикальной стенке трубы. Коэфф. теплоотдачи α_1 приводятся для трубы высотой 0,307 *м* в зависимости от разности т-р. Коэфф. теплоотдачи α_2 для труб другой длины L рассчитываются с помощью ур-ния: $\alpha_1 = \alpha_2 L^{0,25}$. Аналогичным путем могут определяться коэфф. теплоотдачи для горизонтальных труб. В этом случае в основу расчета может быть положено ур-ние: $\alpha = \alpha_1\,(ND)^{0,25}$, где α — коэфф. теплоотдачи для трубы, диаметр которой принят за единицу сравнения; α_2 — коэфф. теплоотдачи трубы диаметром D и N — число труб в вертикальном ряду. В. К.

45693. Конденсация паров воды и несмешивающихся с ней жидкостей. Тобайас, Стоппел (Condensation of vapors of water and immiscible organic liquids. Tobias Melvin, Stoppel Arthur E.), Industr. and Engng. Chem., 1954, **46**, № 7, 1450—1455 (англ.)

Исследована теплоотдача при конденсации паров воды и несмешивающихся с ней жидкостей на вертикальной цилиндрич. поверхности, в качестве которой использовалась полированная латунная трубка диам. 25,4 *мм* и высотой 1370 *мм*. Она помещалась в цилиндрич. кожух диам. 150 *мм*, куда вводилась смесь паров воды и органич. жидкости. Для охлаждения трубки через нее пропускалась вода; для наблюдения за характером конденсации в кожухе выполнены 4 смотровые окна. Сама трубка использовалась в качестве термометра сопротивления, что значительно упрощает технику измерения (Tsao U., Baker E. M., Industr. and Engng Chem., 1940, **32**, 1115). Опыты проводились со следующими органич. жидкостями: бензолом, четыреххлористым углеродом, циклогексаном, *н*-гептаном и толуолом. Водяной пар поступал под давл. 2,8 *ати*. Кол-во конденсируемой паровой смеси составляло 16—32 *кг/час*, расход охлаждающей воды 380—2100 *кг/час*. Опытные данные удовлетворительно отображаются ур-нием: $h_c = h_{\mathrm{Nu}}\,\{1 - (1/545) \times [(\Delta\gamma^3\cdot\Delta\rho\cdot\mu^{-4}\cdot g^{-1})\,(m_a\cdot\rho_b\cdot k_b\cdot m_b^{-1}\cdot\rho_a^{-1}\cdot k_a^{-1})^{1/2}]^{0,21}\}^{-1}$... (1), где h_c (в *ккал/м² час град*) — коэфф. теплоотдачи при конденсации паров воды и несмешивающейся с ней жидкости; $\Delta\gamma$ (в *кг/час²*) — разность в величине поверхностного натяжения воды и органич. жидкости при т-ре кипения смеси этих жидкостей при заданном давлении; $\Delta\rho = (\rho_b - \rho_a)$ (в *кг/м³*); μ (в *кг/час м*) — вязкость органич. жидкости; $g = 1{,}275\times 10^8$ *м/час²*; m_a, m_b (в *кг/час*) — скорость конденсации (индекс «*a*» относится к органич. жидкости, «*b*» — к воде); ρ_a, ρ_b (в *кг/м³*) — уд. веса жидкостей; k_a, k_b (в *ккал/м.час.град*) — коэфф. теплопроводности жидкостей. Значение h_{Nu} в ур-нии (1) определяется по ф-ле: $h_{\mathrm{Nu}} = (4/3)\,[k_a^3\cdot\rho_a^2\cdot\lambda_0'\cdot g/(4\mu_a\Delta t H)]^{1/4}$... (2), где $\lambda_0' = (a\lambda_a + b\lambda_b)/a$; a, b (в вес. %) — содержание органич. жидкости и воды в конденсате; λ_a, λ_b (в *ккал/кг*) — скрытые теплоты испарения; Δt — средний перепад т-р в пленке конденсата и H (в *м*) — высота поверхности конденсации. Ур-ние (2) выведено при тех же допущениях, что и ур-ние Нуссельта для конденсации чистого пара. Ур-ние (1) включает два безразмерных комплекса, учитывающие влияние капель воды, образующихся на поверхности сплошной пленки конденсата паров органич. жидкости. Обсуждены причины отклонений опытных данных для некоторых систем от предложенного ур-ния. Ю. П.

45694. Метод определения перепада температур в пленке конденсата. Голц (A method of evaluating the temperature drop across a condensate film. Goltz G. E.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 10, 567—569 (англ.)

Предложен упрощенный графич. метод определения перепада т-р в пленке конденсата $\Delta\theta$ при вычислении коэфф. теплоотдачи при конденсации. Так как значение комплекса $\varphi = (\lambda^3\gamma^2\cdot rg/\mu)^{0,25}$ (здесь λ, γ, r и μ — теплопроводность, плотность, скрытая теплота испарения и вязкость конденсирующейся жидкости, g — ускорение силы тяжести) для большинства в-в мало изменяется в широком диапазоне т-р, преобразованием ф-лы Нуссельта получено ур-ние $1/\Delta\theta - b/\Delta\theta^{0,25} = f(\Delta\theta) = a$, где $a = 1/\Delta T$, $b = x/S\Delta T$. (Здесь x — суммарное термич. сопротивление со стороны воды, охлаждающей поверхность конденсации, в стенке трубы и в слое накипи, ΔT — средняя логарифмич

разность т-ры воды и конденсата, $S = 1/0,725. \varphi d^{-0,25}$, причем d — диаметр трубы, на которой происходит конденсация.) Для нахождения $\Delta\theta$ строится график $f(\Delta\theta) - \Delta\theta$, который дает искомый перепад т-р в пленке конденсата при $f(\Delta\theta) = a$. Так как в большинстве случаев $\Delta\theta$ равно $\sim 2/3$ от ΔT, то необходимо высчитывать $f(\Delta\theta)$ вблизи этого значения. А. Р.

45695. Излучение дымовых газов. Гурвич А. М., Митор В. В., Теплоэнергетика, 1955, № 12, 28—31

Из опытных данных по излучению CO_2 и H_2O найдены значения степени черноты этих газов, по которым рассчитаны коэфф. ослабления луча k. Предложена расчетная формула: $k = [(0,78 + 1,6\,p_{H_2O})(p \cdot l)^{-0,5} - 0,1] \times [1 - 0,37 \cdot 10^{-3}\,T]$, связывающая k с общим давлением p, парциальным давлением влаги p_{H_2O}, толщиной излучающего слоя l и т-рой T. Ф-ла позволяет рассчитывать излучение дымовых газов в следующих границах изменения основных параметров: pl_{CO_2} от 0,008 до 1,64 *м ата*; pl_{H_2O} от 0,004 до 1,3 *м ата*; p_{CO_2}/p_{H_2O} от 0,5 до 5,0; т-ра от 450 до 1650°. А. Р.

45696. Графическое определение температур стенок и тепловых потерь плоскими стенками. Вальс (Graphische Ermittlung der Wandtemperaturen und Wärmeverluste von ebenen Wänden. Wahls Heinrich August), Tonind.-Ztg., 1955, **79**, № 23-24, 369—371 (нем.)

Описано построение графика для определения тепловых потерь с 1 *м*² поверхности стенок печей в 1 час по заданной т-ре в печи, толщине и коэфф. теплопроводности изоляции при т-ре окружающего воздуха 15°. График позволяет одновременно определять т-ры наружной поверхности стенок печи, а также т-ры между 2 слоями изоляции из различных материалов. В основу построения графика положено эмпирич. ур-ние для определения коэфф. теплоотдачи α от вертикальной плоской стенки с т-рой t_a к окружающему воздуху: $\alpha = 6,8 + 0,046\, t_a$ *ккал/м² час град*; при этом тепловое сопротивление между пространством печи и внутренней поверхностью стенки не учитывается. А. Н.

45697. Теплоизоляционные материалы, используемые в химической промышленности. V. Лопес-Гомес (Los aislantes térmicos en la industria química (V). López Gómez Pedro), Ion, 1955, **15**, № 170, 480—486 (исп.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 2535.

45698. Влияние кривизны труб на коэффициент теплопроводности и плотность изоляции из минерального волокна. Зейфферт (Einfluß der Rohrkrümmung auf Wärmeleitzahl und Dichte von Mineralfasermatten. Seiffert K.), Allgem. Wärmetechnik, 1955, **6**, № 10, 201—203 (нем.)

При наложении на трубы изоляции (И), выполненной в виде матов из минер. волокна, происходит изменение расположения волокон в тем большей степени, чем меньше диаметр (Д) трубы. Лабор. измерения коэфф. теплопроводности λ и данные практики показывают, что при средних т-рах 0—400° λ И на кривой поверхности больше, чем на плоской. С увеличением Д труб λ уменьшается, приближаясь к его значению для плоской стенки. Уд. вес матов, наложенных на поверхность трубы, выше, чем у плоских, и возрастает с уменьшением Д трубы; для труб малого Д увеличение уд. веса по сравнению с плоской И достигает 50%. Анализируя взаимное влияние уд. веса и λ, автор приходит к выводу, что можно λ И труб считать независящим от плотности изоляции. В. К.

45699. О теплоизоляционном действии мелкодисперсных порошков в разреженных газах. Лейденфрост (Über die Wärmedämmwirkung feinkörniger Pulver in verdünnten Gasen. Leidenfrost W.), VDI-Zeitschrift, 1955, **97**, № 34, 1235—1242 (нем.)

При вакуумной изоляции сосудов (напр., в сосудах Дюара) требуется создание низкого остаточного давления, не превышающего 10^{-3} *мм* рт. ст. Опытами показано, что аналогичное изолирующее действие может быть достигнуто при больших остаточных давлениях (до 2 *мм* рт. ст.) при заполнении эвакуированного пространства мелкодисперсным порошком из различных материалов с размерами частиц порядка 0,1 μ. При эвакуации газа из изолирующего пространства происходит значительная усадка, так как свободный объем таких порошков составляет ~ 96%. Приводятся результаты испытания различных способов уплотнения порошков: 1) вибрационное под вакуумом; 2) смачивание порошка с последующим испарением жидкости; 3) сжатие при высоком давлении; 4) откачка в сосуде с эластичными стенками, обеспечивающими сжатие за счет наружного давления. Наиболее приемлемым является 4-й способ; при его применении наружная оболочка изоляционного пространства должна изготовляться в виде сильфона, обеспечивающего уплотнение порошка после создания вакуума. На основании выполненных исследований на моделях сделано заключение о целесообразности применения вакуумной изоляции с заполнением порошком, уплотненным указанным выше методом (термосы, танки для транспортировки жидкого воздуха и др.). Качество изоляции равноценно вакуумной изоляции сосудов Дюара. В. К.

45700. Исследование регенератора-рекуператора в нестационарном тепловом потоке. Быстрова Т. А., Сб. статей Моск. высш. техн. уч-ща, 1955, **53**, 21—46

Экспериментально исследованы процессы, проходящие в регенераторах-рекуператорах, для определения основных характеристик насадки. Найдено, что наиболее эффективными являются сетчатые насадки, сплетенные из толстой проволоки. Исследование процесса движения воздуха через сетчатую насадку выявило 3 режима течения: 1) в области $300 < Re < 1200$ имеет место переходный режим со слабо выраженной турбулентностью, при котором коэфф. гидравлич. сопротивления $\xi = 950\, Re^{-1} + 2,4\, Re^{-0,12}$; 2) при $1200 < Re < 5000$ поток вполне турбулентен и $\xi = 4,29\, Re^{-0,12}$; 3) при $Re > 5000$ имеет место автомодельный режим и $\xi = 1,56$. Исследование теплоотдачи от потока к сетчатой насадке показало, что при турбулентном режиме имеет место критериальная зависимость $Nu = aRe^n$, причем a и n зависят от периода переключения потоков: при $\tau = 1$ мин. 20 сек. $a = 2,95$ и $n = 0,425$ и при $\tau = 2$ мин. 55 сек. $a = 1,31$ и $n = 0,498$. В приведенных выражениях при вычислении критериев в качестве определяющих параметров приняты средняя т-ра потока, скорость, отнесенная к среднему значению живого сечения канала, и эквивалентный диаметр канала с насадкой. Указаны достоинства и недостатки регенераторов-рекуператоров и проведена оценка их сравнительно с регенераторами. А. Р.

45701. Тепловые насосы в Англии. II. III. Гриффит (The heat pump in Great Britain. II. III. Griffith Miriam V.), Industr. Heat. Engr., 1953, **15**, № 87, 16—18; № 88, 38—40 (англ.)

45702. Охлаждение при кондиционировании воздуха. 16. Регулирование процесса охлаждения. Юэнс (Refrigeration for air conditioning. 16. Refrigeration controls. Ewens F. G.), Heat., Plumb. and Air Condit., 1953, **32**, № 8, 26, 50 (англ.)

Указано на особую важность регулирования потока жидкого хладоагента при кондиционировании воздуха. Дано описание автоматич. регулятора давления для

испарителя, термостатич. клапана, поддерживающего постоянную т-ру хладоагента на выходе из испарителя и поплавковых регуляторов уровня хладоагента в конденсаторе и испарителе. Сообщение 15. см. РЖХим, 1954, 51045. С. К.

45703. Децентрализованное охлаждение камер холодильников. Гимпелевич С., Холодильн. техника, 1955, № 4, 16—20

Предлагается схема децентрализованного охлаждения холодильных камер, при которой каждый холодильный компрессорно-конденсаторный агрегат, работающий на аммиаке или фреоне, обслуживает, как правило, одного находящегося в непосредственной близости потребителя. При такой системе холодоснабжения упрощается автоматизация холодильников средней емкости, резко сокращаются коммуникации и холодопотери, повышаются надежность и безопасность, отпадает необходимость в спец. машинном зале. Рассмотрены схемы автоматизированных холодильных установок одно- и двухступенчатого сжатия. Б. С.

45704. Получение холода путем растворения льда в рассоле. Бенцлер (Kälteerzeugung durch Auflösen von Eis in Sole. Benzler H.), Kältetechnik, 1955, 7, № 3, 66—70 (нем.)

Изложены результаты теоретич. и эксперим. исследования теплообмена и массообмена при плавлении льда в водн. р-ре поваренной соли. Найдены разность т-р льда и рассола в процессе плавления, скорость плавления, изменение теплосодержания, коэфф. тепло- и массообмена, уд. теплота плавления льда в насыщ. р-ре поваренной соли. Рассчитана энтальпия льда, соли и р-ра в зависимости от т-ры (от —21,1 до +25°) и конц-ии (от 0 до 26%). В. Я.

45705. Современные крупные холодильные компрессоры для химической промышленности. Бониц (Neuzeitliche Großkälteverdichter für die chemische Industrie. Bonitz Felix), Kälte, 1955, 8, № 9, 303—306 (нем.)

Описаны крупные вертикальные компрессоры двойного действия с устройством для автоматич. бесступенчатого регулирования производительности. Настройка регулятора делается как вручную, так и автоматически с помощью мембранного регулятора, поддерживающего заданное давление всасывания с точностью до 0,1 *ат*. Вместо регулятора давления может быть использован регулятор т-ры. Автоматизированный компрессор производительностью $1{,}5 \cdot 10^6$ *ккал/час* практически не требует наблюдения при работе. Рассматриваются конструкции некоторых деталей компрессора В. Я.

45706. К оценке факторов массопередачи. Гамбилл (To estimate mass-transfer factors. Gambill W. R.), Chem. Engng, 1955, 62, № 12, 207—210 (англ.)

При расчете процессов массопередачи (сушка, абсорбция, экстракция, конденсация паров в присутствии неконденсирующихся газов) вычисление критерия Шмидта $Sc = \mu / (\rho D)$ часто затруднено, так как неизвестны значения вязкости μ и коэфф. диффузии D (при известной плотности ρ). Установлено, что с достаточным приближением для технич. расчетов D можно вычислить по ф-ле Джиллиленда (Ind. Engng Chem., 1934, 26, 681), а μ — по ф-ле Арнольда (Ind. Engng Chem., 1930, 22, 1091). На основе этих ф-л предложено выражение для вычисления Sc для бинарных газовых смесей $Sc = [0{,}099 \cdot T^{0,28} \cdot P_{pc}^{0,67} (M_a M_b)^{0,5} (V_a^{0,33} + V_b^{0,33})^2] / [T_{pc} (M_a + M_b)^{0,5} \cdot (y_a M_a + y_b M_b)^{0,5}]$, где $P_{pc} = y_a \cdot P_{ca} + y_b \cdot P_{cb}$ и $T_{pc} = y_a \cdot T_{ca} + y_b \cdot T_{cb}$. В этих выражениях M_a, M_b — молекулярные веса; V_a, V_b — молекулярные объемы; P_{ca}, P_{cb} — критич. давления; T_{ca}, T_{cb} — критич. т-ры компонентов a и b. y_a и y_b — их конц-ии в смеси. Ф-ла пригодна для давл. до 30 *ат*, так как учитывает сжимаемость газов. А. Р.

45707. Разделение эфирного масла и смеси метилированных сахаров методом термодиффузии. Болл, Батлер, Кук, Джонс (The separation of an essential oil and of methylated sugars by thermal diffusion. Ball D. H., Butler R. M., Cook W. H., Jones J. K. N.), Chemistry and Industry, 1955, № 52, 1740—1741 (англ.)

Приведены результаты 4 опытов по разделению методом термодиффузии эфирного масла и смеси метилированных сахаров. Ю. П.

45708. Процесс дистилляции. Симон-Арнас (La agenda de destilaction. Simón Arias R.), Acero y energia, 1955, 12, № 71, 51—58, 61—64, 67—71, 73, 74, 77, 78 (исп.)

Обзор. Библ. 40 назв. Ю. П.

45709. О ректификации в тарельчатой колонне. Руккенштейн (Asupra rectificarii in coloane cu talere. Ruckenstein E.), Rev. Univ. «C. I. Parhon» şi Politehn., Bucure ti. Ser. ştiinţ. natur., 1954, № 4-5, 199—207 (рум.; рез. русс., франц.)

При высоких значениях коэфф. турбулентной диффузии разделительное действие ректификационной тарелки может быть значительно увеличено путем ограничения перемешивания жидкости на тарелке. Дано выражение к. п. д. тарелки, разбитой на ряд участков, для случая ректификации бинарной смеси в предположении, что линия равновесия — прямая, а пар, поступающий на тарелку снизу, имеет одинаковый состав по всему сечению колонны. Предложен метод расчета максим. обогащения при разделении многокомпонентных смесей, компоненты которых обладают постоянной относительной летучестью. Ю. П.

45710. Простой метод определения минимального числа тарелок. Батлер (Fast methods for minimum plates. Butler R. M.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 7, 109—110 (англ.)

Приведена номограмма для определения миним. числа теоретич. тарелок при ректификации смесей углеводородов. В. К.

45711. Рабочая высота прорезей колпачков. Уинн, Келлер (Slot openings in bubble caps. Winn Francis W., Keller George J.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 7, 111—113 (англ.)

Приводятся номограммы для определения рабочей высоты треугольных, прямоугольных и трапецоидальных прорезей в колпачках, через которые происходит истечение пара, в зависимости от размеров прорезей, скорости пара и плотностей жидкости и пара. Для всех 3 форм прорезей определение производится по одной и той же номограмме. Результаты расчетов по номограмме сопоставляются с эксперим. данными. Среднее отклонение составляет примерно ±1,3 *мм*. В. К.

45712. Предельные скорости для систем жидкость — жидкость при противотоке в насадочных колоннах. Фудзита, Кикудзава, Ватанабэ (異相向流充塡塔の限界速度. 藤田重文, 菊澤借夫, 渡邊昭三), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1953, 17, № 6, 230—235 (япон.; рез. англ.)

Приведены опытные данные по определению скоростей захлебывания для систем жидкость — жидкость в противоточных насадочных колонках диам. 46 и 55 *мм*. В качестве насадки использовались фарфоровые кольца Рашига, алюминиевые кольца Лессинга и фарфоровые седла Берля. Исследования проводились на системах вода — масло, причем использовались 3 вида масел с различными физ. свойствами. Путем обработки в безразмерных комплексах результатов опытов и данных

других авторов для экстракционных колонн, а также опытов Фудзита и Ушида для систем воздух — жидкость получена обобщенная зависимость, пригодная для систем жидкость — жидкость и газ — жидкость: $y = 0{,}6\,e^{-2x}$, где $x = (V_D / V_C)^{1/4} (\rho_D / \rho_C)^{1/4}$ и $y = [V_C^2 a / (gF)]^{0,5} [\rho_C \rho_D / (\Delta\rho)^2]^{0,4} [a^3 \mu_D / (g\rho_D^2)]^{0,08}$; здесь V_C, V_D — линейные скорости сплошной и дисперсной фаз в *м/сек*; F — свободное сечение насадки в *м²/м²*; a — уд. поверхность насадки в *м²/м³*; ρ_C, ρ_D — уд. вес сплошной и дисперсной фаз в *кг/м³*; μ_D — вязкость дисперсной фазы в *сп*; g — ускорение силы тяжести в *м/сек²*; e — основание натуральных логарифмов. При обработке данных для систем газ — жидкость газ всегда рассматривался как сплошная фаза, а жидкость — дисперсная. Ю. Д.

45713. Удерживающая способность насадки при отсутствии газового потока. Отакэ, Окада (充塡塔のホールドアップ・ガスを流さぬ場合・大竹傳雄, 岡田和夫), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1953, **17**, № 5, 176—184 (япон.; рез. англ.)

Экспериментально определена удерживающая способность различных насадок при орошении их водой в отсутствие газового потока. Обобщение данных с использованием результатов, полученных другими исследователями, проводившими опыты с различными жидкостями, привело к следующим ур-ниям, определяющим удерживающую способность H (*м³/м³* насадки). Для беспорядочно загруженных колец Рашига, шариков и седлообразной насадки Берля в области значений Re=10—2000 величина $H=1{,}295\,(dL/\mu)^{0,676}(d^3 g\rho^2/\mu^3)^{-0,44}(ad)$. Для установленных рядами колец Рашига и дробленой кусковой насадки в области значений Re = 10 — 2000 величина $H = 15{,}1\,(dL/\mu)^{0,676}(d^3 g\rho^2/\mu^2)^{-0,44}(ad)^{-0,60}$. Для такой же насадки в области Re = 10^{-2} — 10 величина $H = 21{,}1\,(d\,L/\mu)^{0,51}(d^3 g\rho^2/\mu^2)^{-0,44}(ad)^{-0,60}$. В ур-ниях *dм* — определяющий линейный размер насадки; L *кг/м²·час* — весовая скорость жидкости; μ *кг/м·час* — вязкость жидкости; ρ *кг/м³* — уд. вес жидкости; g — 9,81 *м/сек²*; *ам²/м³* — уд. поверхность насадки. Показатели степени при L, μ и ρ практически не отличаются от полученных Джессером и Элгиным (Jesser, Elgin, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 1943, 39, 277). Библ. 15 назв. Ю. П.

45714. О центробежных ректификаторах и методе расчета пленочной ректификации. Архаров А. М., Сб. статей Моск. высш. техн. уч-ща, 1955, **53**, 86—99

Приводится расчет центробежного спирального ректификатора. Технологич. расчет основывается на критериальном ур-нии Гельперина — Пебалка (**I**) для бинарных смесей с близкими т-рами кипения компонентов. Необходимый для определения поверхности ректификатора коэфф. массопередачи определяется из ур-ния: $K = K_i' D\,(22{,}4\,d_э)$, где K — коэфф. массопередачи в *кг-моль/м²·час·(моль/моль)*; K_i' — диффузионный критерий Кирпичева, рассчитываемый из ур-ния **I**; D — коэфф. диффузии в *м²/час*; $d_э$ — эквивалентный диаметр сечения спирального канала в *м*. Отмечается, что значения к. п. д. аппарата лежат в пределах 0,4—0,5. Конструктивный расчет аппарата сводится к определению числа витков спирали при известной ее длине. Отмечается, что приведенный метод технологич. расчета ректификатора является приближённым. Указывается, что для уточнения метода необходимо ввести в ур-ние **I** критерий Рейнольдса для жидкости (флегмы). Для этой цели приводится метод определения изменения средней скорости движения флегмы вдоль канала. С. К.

45715. Исследование ректификации в колоннах с вращающимся ротором. Малюсов В. А., Умник Н. Н., Жаворонков Н. М., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 1, 99—102

На 3 колоннах с вращающимся ротором, представляющим собой стержень с лепестками фольги, на системах бензол — дихлорэтан, бензол — четыреххлористый углерод, этилбензол — хлорбензол и этиловый спирт — вода проведено исследование влияния скорости вращения ротора, скоростей потоков, физ.-хим. свойств смеси и геометрич. размеров канала на скорость массообмена. Колонны имели высоту ректификационной секции 120, 80 и 94 *см*, внутренний диаметр колонны 15, 28 и 28 *см*, наружный диаметр ротора 6, 19 и 10 *см* и длину фольги в плане 2,7, 4 и 4 *см* соответственно. На всех колоннах и для всех систем эксперим. данные удовлетворяют ур-нию $h_{ог} = 1{,}6\,d_э + 0{,}236\,d_э \mathrm{Re}\cdot\mathrm{Pr}\cdot\mathrm{Re}_{вр}^{-1/2}$, где $h_{ог}$ — общая высота единицы переноса в *см*, $d_э$ — эквивалентный диаметр колонны в *см*, Re — критерий Рейнольдса для газа, Pr — критерий Прандтля, $\mathrm{Re}_{вр}$ — критерий Рейнольдса вращения, учитывающий турбулизирующее действие вращающегося ротора. Указывается на желательность проверки данного ур-ния на других типах колонн с вращающимся ротором. С. К.

45716. Массопередача в процессе пленочной абсорбции. Абсорбция аммиака водой и соляной кислотой. Малюсов В. А., Малафеев Н. А., Жаворонков Н. М., Хим. пром-сть, 1953, № 4, 14—19

Исследована абсорбция аммиака из воздуха водой и соляной к-той в трубке (d = 15—45 *мм*) с орошаемыми стенками и колонне с плоско-параллельной насадкой. Установлено, что на кривой зависимости коэфф. массопередачи $k_г$ от скорости газа $v_{абс}$ имеются переломы. $k_г$ увеличивается с ростом скорости жидкости и зависит от отношения длины канала к его эквивалентному диаметру; сопротивление диффузии в жидкой пленке при больших $v_{абс}$ может достигать значительных величин и должно учитываться при расчете. Для круглых каналов и $1000 \leqslant \mathrm{Re} \leqslant 15\,000$ предложено ур-ние $\mathrm{Nu}_г = k_г d/D_г = c\mathrm{Re}^{1,24}\,\mathrm{Pr}_г^{0,5}$, где величина C зависит от диаметра трубки и изменяется от 0,00069 (при $d > 20$ *мм*) до 0,0015 (при $d = 10$ *мм*); $D_г$ — коэфф. диффузии газа. Г. С.

45717. Адиабатическая абсорбция хлористого водорода водой. Маевский (Adiabatyczna absorpcja chlorowodoru w wodzie. Majewski J.), Przem. chem., 1955, **11**, № 9, 487—491 (польск.)

Приведены теоретич. рассуждения и описаны типы адиабатич. абсорберов (АА) для получения соляной к-ты. АА следует предпочесть изотермич. абсорберам (ИА) в том случае, если в сорбируемых газах содержатся в-ва с достаточно высокой т-рой кипения. Тип АА зависит от конц-ии производимой к-ты и содержания HCl в газе. При малых конц-иях HCl в газах и больших конц-иях соляной к-ты рекомендуется комбинация адиабатич. абсорбции с изотермич. АА экономичнее ИА при любых конц-иях получаемой HCl. Бесконденсаторные АА позволяют производить HCl с содержанием 32—33 вес.%. HCl из газов, содержащих 10—100% HCl. Содержание HCl в отходящих из АА газа ~ 0,1—0,01%. Эксперим. проверка распределения т-р и конц-ий к-ты и их вычисление при использовании законов Дальтона, Генри и Рауля дали близкие результаты. С. Я.

45718. Исследование процесса массопередачи в аппаратах газлифтного типа (физическая абсорбция). Григорян Г. О., Большаков А. Г., Науч. зап. Одесск. политехн. ин-та, 1955, **2**, № 1, 27—35

Приведены результаты исследования процесса абсорбции CO_2 и SO_2 водой в аппарате газлифтного типа. Результаты обработаны на основе 2-пленочной теории и получены критериальные ур-ния, аналогичные ур-ниям предыдущих исследователей. И. С.

45719. Ионообменники и их химико-техническое развитие. Грисбах (Ionenaustauscher und ihre chemisch — technische Weiterentwicklung. Griessbach R.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 10, 569—572 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются задачи, связанные с дальнейшим развитием теории и техники ионообмена применительно к потребностям хим. технологии. Приводятся общие соображения о характеристике и выборе ионообменных смол, а также примеры практич. применения ионообмена для выделения меди из р-ров, разделения смесей сильных и слабых электролитов, очистки красителей от полупродуктов. В. К.

45720. Аппарат с вращающимися дисками для экстракции в системе жидкость — жидкость. Риман, Олни (The rotating — disc contactor — a new tool for liquid-liquid extraction. Reman G. H., Olney R. B.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 3, 141—146 (англ.)

Противоточный экстракционный аппарат состоит из нескольких секций, образованных рядом закрепленных колец. На вращающемся валу закреплены диски, которые служат мешалками в каждой секции. Секции отстаивания отделены решетками от зон ввода жидкости. Размер капель регулируется скоростью вращения дисков. В аппарате нет междусекционного отстаивания. Отшлифованные диски и кольца создают условия для достижения небольших колебаний в размерах капель. Опыты проводились на 2 системах: вода — метилизобутилкетон — уксусная к-та, вода — керосин — *н*-бутиламин. Было найдено: 1) с ростом скорости вращения дисков производительность (П) понижается, а эффективность (Э) увеличивается и проходит через максимум; 2) с ростом диаметра вращающегося диска П понижается, а Э увеличивается; 3) с увеличением отверстия в неподвижных кольцах П увеличивается, а Э снижается; 4) для небольших высот секций при увеличении высоты Э практически постоянна, а П растет, для больших высот — Э уменьшается; 5) при постоянном отношении диаметра диска к диаметру колонны изменение последнего мало влияет на Э и уд. нагрузку (УН); 6) с увеличением УН частично растет Э; 7) при увеличении скорости потока дисперсной фазы (при постоянной скорости сплошной) Э растет. При обработке эксперим. данных было замечено, что УН прямо пропорциональна комплексу $N^3R^5/(HD^2)$, где N — скорость вращения ротора, R — диаметр вращающегося диска, H — высота секции, D — диаметр колонны. Выводы, полученные на исследованных системах, в основном подтвердились при работе колонны для экстракции смазочных масел фурфуролом и на других системах. П. Ю.

45721. Применение ситчатых тарелок для экстракции в системе жидкость — жидкость. Система толуол — диэтиламин — вода. Гарнер, Эллис, Фосбери (Perforated plates in liquid-liquid extraction: toluene-diethylamine-water system. Garner F. H., Ellis S. R. M., Fosbury D. W.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1953, **31**, № 4, 348—362 (англ.)

Исследования проводились на стеклянной колонне диам. 10 *см*, составленной из 2 частей высотой 61 *см* каждая. В колонне находилось 9 ситчатых тарелок, укрепленных на общем центральном стальном стержне; расстояние между тарелками 15 *см*. Каждая тарелка имела 59 отверстий диам. 3,2 *мм* и одну переточную трубу диам. 25 *мм*. Исследование проводилось в таком интервале конц-ий, что коэфф. распределения оставался примерно постоянным. Т-ра опыта поддерживалась циркуляцией воды через кожух колонны и во всех опытах была равной 20°. Дисперсная фаза — толуол, непрерывная — вода. Уровень раздела фаз поддерживался с помощью регулирующего вентиля на линии спуска воды из нижней части колонны. Скорость толуола L_D менялась от 72,3 до 374 *кг-моль/м²·час*, а скорость воды L_C — от 177,5 до 1372 *кг-моль/м²·час*. К. п. д. ступени оказался в пределах 5—17%. Высота, эквивалентная теоретич. ступени, составляла 1,25—3,87 *м*. Высота единицы переноса (ВЕП) для водн. фазы была равной 0,91—10 *м*. Изменение ВЕП воды в пределах скоростей потоков в опыте описывается ур-нием: $H_{toc} = 1{,}6 + (8{,}9 - 0{,}178\,L_D)\,L_c(mL_D)^{-1}$, где m — наклон равновесной кривой. ВЕП толуола изменялась в пределах 1,2—3,1 *м*. К. С.

45722. Номограмма для определения относительной влажности. Окаясу (關係濕度の圖表. 岡安健一), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1953, **17**, № 11, 470 (япон.)

Приведена номограмма для определения относительной влажности воздуха по показаниям мокрого и сухого термометров. Б. Л.

45723. Значение скорости циркуляции при высокотемпературной сушке. Лейделл (The role of circulation rate in hightemperature drying. Ladell J. L.), Brit. Columbia Lumber., 1955, **39**, № 11, 42, 44, 68, 70 (англ.)

Опытным путем установлено, что при периодич. изменении направления движения (через 1—2 часа) и повышении скорости воздуха удается осуществить равномерную сушку пиломатериалов в штабеле. Для достижения хороших результатов необходимо, чтобы изменение т-ры воздуха при прохождении его через штабель не превышало 3°; т-ра на входе допустима до 125° при т-ре по влажному термометру 93°. Рекомендуемые скорости воздуха 150—275 *м/мин*. Повышение скорости воздуха со 120 до 275 *м/мин* связано с возрастанием расходуемой мощности на 20% и повышенными теплопотерями, что, однако, с избытком компенсируется значительным сокращением продолжительности сушки. Ю. П.

45724. Сушка током воздуха беспорядочно уложенного слоя спичек. Крёлль (Trocknung luftdurchströmter Streichholzschüttungen. Kröll K.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 8/9, 527—534 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны установка и методика проведения экспериментов по сушке спичек. Рассмотрено влияние различных факторов (свойства материала, скорость воздуха и т. д.) на скорость сушки. Приведена ф-ла для расчета времени сушки. И. С.

45725. Влияние различных факторов на размер частиц в распылительной сушилке диаметром 2,1 *м*. Мейер (Factors affecting particle size in a seven — foot spray dryer. Meyer F. M.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 11, 528—530 (англ.)

Экспериментально определено влияние изменения окружной скорости распылительного диска V и производительности аппарата G на размер частиц d в распылительной сушилке диам. 2,1 *м*. Опыты производились с суспензиями, содержащими 18% и 50% твердых частиц с размером $< 1\ \mu$; вязкость суспензий достигала 6800 *спуаз*. Установлено, что при низких V изменение d обратно пропорционально $V^{0,69}$, а при высоких обратно пропорционально V^2. Увеличение G приводит к возрастанию d; при $G < 4{,}5$ *кг/мин* d пропорционально $G^{0,37}$ и при $G > 4{,}5$ *кг/мин* d пропорционально $G^{0,67}$. А. Р.

45726. Новый метод химического извлечения веществ из растворов путем диспергирования. Говен

(The atomized-suspension technique — a new method of chemical recovery from solutions. Gauvin W. H.), Chem. in Canada, 1955, **7**, № 9, 48, 50, 52, 54, 56 (англ.)

Обрабатываемый р-р распыляется в верхней части башни, стенки которой нагреваются извне; на них происходит частичное испарение капель, вследствие чего в башне создается взвесь мелкодиспергированных капель в парах. Большая поверхность массообмена и отсутствие газовой пленки вокруг капель ускоряют как физ. обработку р-ра (испарение, сушка), так и проведение хим. р-ций (пиролиз.). После прохождения башни твердые в-ва отделяются, а пары конденсируются. Предлагаемый метод упрощает аппаратуру по сравнению с обычной распылительной сушкой (отпадают воздуходувка или вентилятор, воздухоподогреватель, циклоны), а также уменьшает габариты всего оборудования. Для распыления р-ра рекомендуются насадки, работающие под давл. 70—700 *am*, дающие средний диаметр капель $\leqslant 30\ \mu$. Вследствие неблагоприятных условий теплоотдачи от стенки башни в паро-жидкостную смесь рекомендуется применять греющие устройства с высокой т-рой (600—800°), а башни — изготовлять из нержавеющей стали. Метод непригоден для обработки термолабильных в-в. А. Р.

45727. Сушка инфракрасными лучами. Лекуа (Séchage par émetteurs électriques à rayonnement infrarouge court. Lecoy J.), Chaleur et ind., 1954, **35**, № 343, 59—66 (франц.)

Элементарное изложение основ сушки ИК-лучами, излучаемыми лампами с т-рой накала нити 2400—2500° К. Достоинства этого метода сушки: возможность получения интенсивного облучения; гибкость регулировки включением или выключением отдельных ламп; легкость конструкций сушильных устройств, не требующих особых теплоизоляционных устройств; экономия рабочей силы; обеспечение высокого качества изделий; быстрота процесса. Приведен ряд практич. примеров применения радиационной сушки (сушка литейных форм, лакокрасочных покрытий, сыпучих материалов, напр. морской соли). Е. Х.

45728. К теории процессов размола. Басс (Zur Theorie der Mahlvorgänge. Bass Ludwig), Z. angew. Math. und Phys., 1954, **5**, № 4, 283—292 (нем.; рез. англ.)

Развита математич. теория процесса размола. Составлено ур-ние, описывающее изменение со временем распределения размалываемого материала по размерам частиц. Основное ур-ние содержит функцию, определяющую ход размола и зависящую от характеристики мельницы и размалываемого материала. Эту функцию можно определить экспериментально, пользуясь упрощенным выражением, полученным из общего ур-ния. Даны строгое решение основного ур-ния и ряд приближенных решений. Из общего ур-ния может быть также получена известная (Rosin P., Rammler E., Kolloid-Z., 1934, 67, 16) полуэмпирич. ф-ла для распределения размеров зерен. И. С.

45729. Соотношения между переменными факторами в процессе работы трехвалковых вальцов (Исследование диспергирования). Мос, Уокер, Зетлмойер (Correlation of roll mill variables (Dispersion studies). Maus Louis, Jr, Walker William C., Zettlemoyer Albert C.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 4, 696—701 (англ.)

Установление оптимальных условий работы 3-валковых вальцов возможно лишь на основе исследования влияния переменных факторов на процессы диспергирования. Описаны исследования, проведенные в целях упрощения не на 3, а на 2 валках. В опытах изучалось влияние следующих переменных факторов: вязкости, зазора между валками, расхода энергии, скорости вращения валков, соотношения скоростей валков, диаметра и длины валков. Плотность обрабатываемой жидкости при испытаниях не изменялась. Описаны методы измерения зазора между валками, расхода энергии, скоростей валков и вязкости, методика проведения экспериментов. Приведены в логарифмич. координатах опытные кривые, выражающие соотношения между безразмерными комплексами упомянутых переменных факторов: критериями Рейнольдса, Фруда и критерием мощности. На основе полученных опытных данных выведены ур-ния, характеризующие связь между указанными переменными факторами при постоянном и переменном соотношении скоростей 2-го и 3-го валков, а также при переменном соотношении скоростей 1-го и 2-го валков. Е. Х.

45730. Самоустанавливающиеся трехвалковые вальцы. (Исследование диспергирования). Мос, Зетлмойер, Гамбл (Floating roll mill (Dispersion studies). Maus Louis, Jr, Zettlemoyer Albert C., Gamble Ernest), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 4, 701—703 (англ.)

Рассмотрены различные конструкции трехвалковых краскотерочных вальцов и приведена их сравнительная характеристика. Отмечаются преимущества самоустанавливающихся вальцов (с одним крайним неподвижным валком, средним валком, могущим свободно перемещаться, и вторым крайним валком, регулируемым посредством двух винтов) перед вальцами других типов по легкости и точности регулировки, автоматич. поддержанию параллельности валков. Для переделки вальцов различных типов в самоустанавливающиеся требуется очень немного времени, а в лабор. и производственных условиях они показали себя превосходящими вальцы других типов по производительности и качеству конечного продукта. Е. Х.

45731. Соотношения между переменными факторами в процессе работы самоустанавливающихся трехвалковых вальцов (Исследование диспергирования). Зетлмойер, Тейлор, Мос (Correlation of floating roll mill variables.— Dispersion studies.— Zettlemoyer Albert C., Taylor James H., Maus Louis, Jr), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 4, 703—706 (англ.)

На основе ур-ний, выражающих связь между переменными факторами для отдельных пар валков (реф. 45729), было получено теоретич. ур-ние, дающее зависимость между переменными факторами для самоустанавливающихся трехвалковых вальцов (пред. реф.) в условиях, соответствующих производственным. Приведены полученные опытным путем кривые, выражающие соотношения между переменными факторами (зазор между валками, расход энергии, скорости вращения валков, соотношение скоростей валков, диаметр и длина валков, вязкость и плотность материала). Анализ этих кривых позволяет уточнить коэфф. теоретич. ур-ния и получить ур-ние, пригодное для практич. целей. Исследование показало, что к изучению работы самоустанавливающихся трехвалковых вальцов могут быть применены принципы гидродинамики. Е. Х.

45732. Упрощение выбора грохота на основании новых показателей. Ридель (Vereinfachte Auswahl des richtigen Siebbodens durch neuartige Kennziffern. Riedel E.), Schlägel und Eisen, 1955, № 5, 150—151 (нем.)

Для технич. характеристики грохотов предложены: система буквенных обозначений соответственно основным формам отверстий как в плоскости грохота, так и в его разрезе; отношение площади просветов к общей площади грохота. Ю. Р.

45733. **Машины для расфасовки порошков и суспензий. Бергман** (Maschinen für das Abfüllen von Pulvern und Suspensionen. Bergmann E.), Technik, 1955, **10**, № 9, 535—539 (нем.)

Обзор конструкций машин, выпускаемых в Германии, для механич. расфасовки порошкообразных, жидких и маслянистых препаратов, требующих точного дозирования. Е. Р.

45734. **Диаграммы, упрощающие расчеты реакторов. Дженни** (Charts simplify job of designing your reactor system. Jenney T. M.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 12, 198—202 (англ.)

Предложены диаграммы (Д) для расчета реакторов применительно к р-циям псевдопервого и второго порядков. Д позволяют определить необходимое время контактирования для получения заданной степени конверсии компонентов р-ции в зависимости от их соотношения в поступающей смеси и от характера процесса. Д охватывают периодич. процесс в одном реакторе, а также непрерывное прямоточное и противоточное движение реагентов в одном или нескольких реакторах при стехиометрич. соотношении реагентов и с избытком одного из них. А. Р.

45735. **Проектирование оборудования для проведения реакций. Часть I. II. Отакэ** (反應装置の設計.その 1,2 その 1,2 大竹傳雄), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953, **6**, № 8, 386—39. № 9, 436–441 (япон.)

Обзор. Библ. 24 назв. В. Ж.

45736. **Реакторы непрерывного действия. Осима** (連續式タンク型反應器・大島幹義), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1953, **17**, № 10, 396—402 (япон.)

Обзор. Библ. 11 назв. В. Ж.

45737. **Новая универсальная опытная установка. Кирберг** (Eine neue Universal-Versuchsanlage. Kirberg Rudolf), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 10, 724—725 (нем.)

Описана опытная установка для изучения различных технологич. процессов, состоящая из реактора из хромоникельмолибденовой стали емк. 32 *л* для работы под вакуумом или под давл. 10 *ати*, трубчатого холодильника поверхностью 0,9 *м*², приемника объемом 15 *л*, промежуточной емкости объемом 4,5 *л* и вакуум-насоса. Вся установка смонтирована на плите. Реактор снабжен мешалкой с масляным приводом, позволяющим плавно регулировать число оборотов в пределах от 0 до 1000 об/мин, ртутным и регистрирующим термометрами, спускным вентилем, пробоотборником, комбинированным дифенильно-электрич. подогревателем с автоматич. регулятором, позволяющими поддерживать т-ру до 350°, и приспособлением для поднимания и опускания реактора. В. К.

45738. **Способность к перекачиванию остаточного мазута. Гилл, Расселл** (Pumpability of residual fuel oils. Gill F., Russell R. J.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 6, 1264—1278 (англ.)

В связи с тем, что из нефтей удаляется значительная доля легколетучих фракций, вязкость остаточного мазута (ОМ) сильно повышается; кроме того, из мазута, содержащего значительное кол-во восков, могут выпадать осадки — все это очень затрудняет транспортировку ОМ по трубопроводам. Отмечено, что способность к перекачиванию ОМ зависит от его тепловой обработки и содержания легких фракций. Разобраны методы, улучшающие способность к перекачиванию ОМ: нагрев с помощью змеевиков, устройство нефтеотводов, в которых предусматривается выпадение осадков, увеличение линейной скорости и добавка легких фракций к ОМ. Е. Б.

45739 Д. **Флюидизация и предотвращение оседания. Лофлер** (Mechanism of hindered settling and fluidization. Loeffler Albert L., Jr. Abstr. doct. thes. Chem., Iowa State Coll., 1953—1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, **29**, № 3, 453—455 (англ.)

Движение агрегатов частиц по отношению к газообразной среде описывается ур-нием: $k_u = (1 + Z) K_u$, где $K_u = gD^3 (\delta - \rho) \rho (18 \mu^2)^{-1}$, $k_u = Du\rho (\sqrt{\Psi^{\cdot}} \varepsilon\mu)^{-1}(1+F_s)$, $Z = 2K_e (1 + F_{ke}) \Psi^{\cdot -3/2} \Phi_1^{-1} (1 + F_s)^{-1}$, D — диаметр сферич. частицы, δ — плотность в-ва, образующего дисперсную фазу, ρ — плотность газа, μ — его вязкость, u — скорость оседания, ε — пористость агрегата частиц ($\varepsilon = 1 - \gamma$, где γ — объемная конц-ия частиц), $K_e \approx 2{,}5$ — константа, $\Phi_1 = \varepsilon^2 (1 - \varepsilon)^{-1}$, $\Psi^{\cdot}$ — «сферичность» частиц (отношение площади поверхности сферы к площади поверхности частицы одинакового объема); F_s — отношение добавочного турбулентного сопротивления движению частицы к стоксову сопротивлению (определяется экспериментально в диапазоне $K_e = 0{,}01 \div 20\,000$); F_{ke} — фактор, учитывающий взаимодействие частиц и определяемый из эксперим. зависимости $K_e (1 + F_{ke}) = f [Du\rho (\gamma\mu)^{-1}]$. В. Д.

45740 Д. **Поглощательные свойства запыленных потоков. Блох А.** Автореф. дисс. на соискание учен. степени кандидата техн. н., Центр. н.-и. котлотурбинный ин-т, Л., 1954

45741 П. **Процесс псевдоожижения** (Fluidizing process) [Metallgesellshaft A.-G.]. Австрал. пат. 163317, 30.06.55

Метод непрерывного проведения хим. или физ. процессов с твердым или жидким диспергированным материалом в восходящем потоке газа или пара характеризуется тем, что операция проводится в суживающейся камере, угол между стенками которой увеличивается от нижнего конца аппарата к верхнему не более чем до 45° таким образом, что идущий снизу поток газа или пара течет плавно вдоль стенок камеры, причем скорость газа отрегулирована так, что образуется псевдоожиженный слой материала. С. З.

45742 П. **Аппараты для псевдоожижения твердой фазы. Лоншамбон, Жекье** (Appareil de fluidisation en phase dense. Longchambon L., Jequier L.). Франц. пат. 1079088, 21.11.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 3, 80 (франц.)]

Запатентован аппарат для псевдоожижения твердой фазы, в котором имеется труба, куда вводится смесь зерен и порошка. Труба заканчивается в зоне, где восходящий поток газа имеет скорость, достаточную для увлечения порошка, но недостаточную для увлечения зерен бо́льших определенной величины, которые падают вниз и могут быть извлечены. Е. Х.

45743 П. **Способ отделения тонких частиц, распределенных в газах или парах. Цирен** (Procédé de séparation de particules finement réparties dans des gaz et des vapeurs. Zieren A.). Франц. пат. 1087987, 2.03.55 [Génie Chim., 1955, **74**, № 1, 29 (франц.)]

Запатентован метод очистки газа от пыли посредством пропускания газа через фильтрующий слой, состоящий из гранул неправильной и правильной формы (напр., шариков), расположенных таким образом, что в свободном объеме между гранулами создается турбулентный газовый поток. Ю. С.

45744 П. **Электрофильтр. Андрюс** (Electrical precipitator. Andrews Glenn Ellis) [Raytheon Manufacturing Co.]. Канад. пат. 491015, 3.03.53

2-стадийный электрофильтр с разделенными зонами зарядки и осаждения взвешенной в газе пыли состоит из ионизатора, осадителя и агрегата питания. Ионизатор представляет собой систему параллельных че-

редующихся тонких проволок, электрически изолированных от корпуса, и пустотелых заземленных трубок. На проволоки подается высокий потенциал пульсирующего напряжения, выпрямленного ламповым диодом переменного тока. Между проволоками и трубками образуется разряд, ионизирующий окружающее пространство. Осадитель состоит из большого числа параллельных пластин. Из каждых двух соседних пластин одна находится под высоким потенциалом, а вторая заземлена. Напряжение на пластины подается от того же агрегата питания, но вдвое пониженного потенциала (сравнительно с ионизатором) и сглаженное при помощи электрич. конденсатора. Ю. С.

45745 П. Метод и прибор для электростатической обработки минералов и других веществ. Кюрт (Verfahren und Vorrichtung zur elektrostatischen Aufbereitung von Mineralien und anderen Stoffen. Kürth Rudolf). Пат. ФРГ 891383, 28.09.53 [Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1954, 7, № 1, 28 (нем.)]

Перед электростатич. обработкой (обогащением) или в процессе ее загружаемый материал подвергается дополнительному воздействию негомог. переменного электромагнитного поля, вследствие чего даже частицы пыли получают дифференцированный заряд в зависимости от их диэлектрич. постоянной и ведут себя в процессе электростатич. разделения как более грубые частицы. Е. Х.

45746 П. Метод уменьшения содержания соединений серы в дымовых газах. Бекман (Method for reducing sulfur compounds from flue gases. Beckman John W.). Пат. США 2718453, 20.09.55

В процессе удаления SO_2 и SO_3 из газообразных горячих продуктов сгорания углеводородов (природный газ, нефть) применяется усовершенствование, заключающееся в том, что в газ, имеющий т-ру $\geqslant 175°$, вдувают тонкоизмельченный $CaCO_3$. В. Ш.

45747 П. Удаление кислотных примесей и влаги из газов. Мак-Картни (Extraction of acidic impurities and moisture from gases. McCartney Edward R.) [The Fluor Corp., Ltd]. Канад. пат. 502605, 18.05.54

Удаление кислотных примесей (КП) и влаги из газов осуществляется контактированием газа с р-рителем, содержащим абсорбент КП (амин) (I) и абсорбент влаги (гликоль) (II). Абсорбция проводится в две ступени. Сначала газ контактирует с I (или со смесью I и II), при этом часть I испаряется. После абсорбции насыщ. абсорбент 1-й ступени идет в 1-ую зону нагрева, где он освобождается от КП. Газ после 1-й ступени промывается II, который поглощает также пары I. Насыщ. абсорбент после 2-й ступени идет во 2-ю зону нагрева, где из него выпаривается влага и I, пары которых подаются в 1-ую зону нагрева, чем восполняются потери, а унесенные пары II конденсируются за счет частичного возвращения конденсата I из 1-й зоны в виде флегмы во 2-ую зону нагрева. Регенерированные р-ры опять идут на промывку газа. Л. Ю.

45748 П. Фильтрующие элементы (Filter) [Filtrox-Werk A.-G.]. Англ. пат. 693568, 1.07.53

Фильтрующие элементы фильтра, работающего под давлением, состоят из пористых листов с пористым слоем. Листы изготовляются из шерсти, хлопка, искусств. шелка, найлона или стеклянных волокон тканьем, плетением, валянием или прессованием. Материал листов до или после их изготовления пропитывается не растворимыми в фильтруемых жидкостях связующими материалами (ацетилцеллюлоза, искусств. смолы, жидкое стекло), которые придают волокнам жесткость, препятствуют размножению бактерий и грибков и не нарушают пористости. Листы выдерживают значительное давление жидкости и не дают усадки. В качестве пористого слоя применяется кизельгур, песок или порошок древесного угля, наносимые на установленные в фильтре листы при фильтрации соответствующей суспензии. Н. К.

45749 П. Фильтр для жидкостей. Мюллер, Дорнауф (Flüssigkeitsfilter. Müller Herbert Curt, Dornauf Arnold) [Faudi Feinbau G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 934227, 13.10.55

Устройство для удаления осадка с поверхностей вертикальных листовых фильтрующих элементов, размещенных в герметичном кожухе, отличается тем, что скребки, расположенные в одной плоскости, наклоненной под небольшим углом к горизонтали, и укрепленные на общем каркасе, перемещаются вдоль обеих фильтрующих поверхностей каждого элемента в направлении сверху вниз и счищают с них осадок, после чего скребки поднимаются вверх. Перемещение скребков производится вручную при помощи передаточного механизма, приводимого в действие вне аппарата. Ю. Д.

45750 П. Сепарация смесей частиц различного удельного веса и размера (Separation according to specific gravity of mixtures of particles differing in specific gravity and grain size) [Maatschappij Voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Англ. пат. 699132, 699134, 28.10.53 [J. Appl. Chem., 1954, part 4, 306—307 (англ.)]

Подача разделяемых частиц в сепаратор, в котором процесс сепарации осуществляется в восходящем потоке жидкости, производится в расширенную верхнюю часть. Тяжелые частицы сползают по стенкам конич. корпуса, а легкие частицы уносятся жидкостью. Несколько сепараторов, имеющих устройства для поддержания одинакового уровня жидкости, нижней частью присоединяются к общему резервуару с сепарирующей жидкостью. За счет изменения скоростей движения жидкости производится выделение частиц различных размеров. В. К.

45751 П. Аппарат для очистки суспензии. Уолтерс (Pulp cleaner. Walters Theodore M.) [Lewis C. Walter]. Пат. США 2715860, 23.08.55

Аппарат для очистки водн. суспензии волокнистых в-в от твердых примесей состоит из группы эжекторов с распылительным устройством, выполненным в виде вертикальной щели, образующей плоскую вертикальную струю суспензии, продольного открытого сосуда для выпавших из струи посторонних примесей и сборника чистой суспензии. Л. Х.

45752 П. Получение суспензий с определенным удельным весом (Preparing sink- and-float separating solutions) [Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Австрал. пат. 157720, 5.08.54

Патентуется метод получения суспензий с постоянным уд. весом путем пропускания исходной суспензии через гидроциклон, разгрузочные патрубки которого (один или оба) снабжены полым резиновым кольцом. При изменении уд. веса суспензии, выходящей из разгрузочного патрубка, диаметр резинового кольца соответствующим образом автоматически уменьшается или увеличивается, что приводит к изменению уд. веса суспензии в нужном направлении. К. Г.

45753 П. Аппарат для обезвоживания и осветления. Пагенкопф (Dehydrating and bleaching apparatus. Pagenkopf Walter H.) [Teletype Corp.]. Канад. пат. 498496, 15.12.53

Аппарат для отделения воды и других посторонних в-в от р-рителей представляет собой резервуар, разделенный вертикальной перегородкой на 2 камеры. В нижней части 1-й камеры имеются нагревательные устройства для нагревания жидкости, а над уровнем жидкости для предотвращения ее испарения помещен конденсатор. Через отверстие в перегородке жидкость из 1-й камеры стекает во 2-ю (сепарационную) камеру,

где происходит расслаивание. Эта камера снабжена приспособлениями для измерения уровней р-рителя и отделенной от него воды. Нижний (водн.) слой из сепарационной камеры при помощи циркуляционного насоса возвращается в 1-ю камеру. В. К.

45754 П. Способ разделения смесей веществ с различными точками плавления. Шютце, Зинн (Verfahren zum Zerlegen von Gemischen von Stoffen mit verschiedenem Schmelzpunkt. Schütze Max, Sinn Richard) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 924514, 3.03.55

Смесь в-в с различными т-рами плавления вводят в нагреваемый до различных т-р (по высоте) барабан центрифуги, откуда одновременно с различных уровней отбирают жидкие в-ва или фракции с различными т-рами плавления. Н. А.

45755 П. Теплообменник (Heat exchanger apparatus) [The Heat-X-Changer Co. Inc.]. Австрал. пат. 155928, 15.04.54

Трубки теплообменника расположены параллельно в металлич. блоке; концы трубок выступают из блока и соединены между собою, образуя 2 системы каналов для теплообменивающихся жидкостей. Материал блока является теплопроводящей средой. Ю. П.

45756 П. Аппарат для концентрирования растворов (Liquid concentrator) [Industrial and financial assn. Inc.]. Австрал. пат. 165158, 29.09.55

Аппарат для упаривания р-ров, способных образовывать липкие осадки или накипь (напр., р-р фосфорной к-ты), представляет собой вертикальную башню, разделенную решеткой на верхнюю и нижнюю части. Р-р спец. устройством распределяется по верхней поверхности решетки и стекает в нижнюю часть башни с относительно большой скоростью. Горячий газ подается снизу и отводится из верхней части башни вместе с парами, образующимися при упаривании р-ра на поверхности решетки. А. Р.

45757 П. Способ и устройство для получения льда. Шмац (Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Eis. Schmatz Friedrich) [A. Ziemann A.-G.]. Пат. ФРГ 921872, 30.12.54 [Kälte, 1955, 8, № 6, 229 (нем.)]

Способ и устройство для получения льда отличаются тем, что образующийся в конич. охлаждаемой камере ледяной блок выталкивается при помощи поршня без прекращения процесса кристаллизации. Поршень приводится в движение циркулирующим хладоагентом, который установлен соосно с конич. камерой и производит давление на меньшее основание ледяного блока. В. К.

45758 П. Противоточные экстракционные центрифуги. Штейнаккер (Countercurrent extraction centrifuges. Steinacker Peter). Пат. США 2715994, 23.08.55

Многоступенчатая противоточная центрифуга для экстракции жидкостей состоит из 3 и более последовательно расположенных сепарационных устройств, насаженных на общий вращающийся вертикальный вал. Исходные жидкости при поступлении в среднюю ступень (С) смешиваются с обогащенной фракцией предыдущей С и обедненной фракцией последующей С. Жидкости вводятся совместно в нижнюю, периферийную часть, а выводятся раздельно из внутренней, верхней части каждой С сепарации. Л. Х.

45759 П. Поршневой насос для подачи отмеренных количеств жидкости. Берик, Берик (Reciprocating pumps for dispensing measured quantities of liquid. Berwick W. R., Berwick A. G.) [Gaskell and Chembers, Ltd]. Англ. пат. 711879, 14.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, i148 (англ.)]

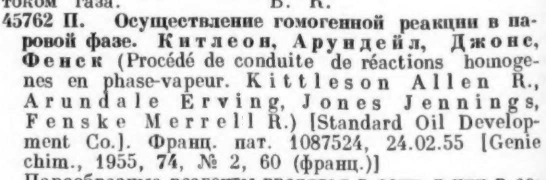
Насос поршневого типа установлен на резервуаре, внутрь которого вставлен патрубок, подающий жидкость во всасывающую трубу, снабженную регулирующим клапаном. Движение потока жидкости в направлении выходного отверстия насоса регулируется невозвратным выпускным клапаном. Небольшое кол-во жидкости, задерживающееся в отстойном канале вокруг выпускного клапана, выбрасывается обратно в выходное отверстие насоса в начале очередного хода всасывания. Е. Р.

45760 П. Реакционный аппарат (Reaction vessels and their operation) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 702907, 27.01.54 [Industr. Chemist., 1954, 30, № 357, 507—508 (англ.)]

Аппарат представляет собой вертикальную колонну с плоскими днищем и крышкой. Внутри колонны, почти по всей ее высоте, расположен соосный проницаемый цилиндр, изготовленный из синтетич. смолы, сплава «стейбрит», меди. Внутри этого цилиндра находится инертный материал, напр. частицы кремнезема, шарики Al или муллита. В кольцевом пространстве между стенками колонны и проницаемым цилиндром помещен катализатор. Жидкость поступает в колонну сверху, стекает по частицам инертного материала и удаляется из колонны снизу. Газ движется сквозь слой катализатора противотоком к жидкости. Жидкость в небольшом кол-ве проникает в зону расположения катализатора и взаимодействует с газом, причем основная часть жидкости не соприкасается с катализатором. Аппарат применим для гидратации или гидрогенизации жидких олефинов. А. Б.

45761 П. Реакционная башня (Reaktionsturm) [Ingenieurbüro Bentz]. Пат. ФРГ 922944, 31.01.55

Патентуемая башня (см. рис.) для проведения р-ций между газообразными в-вами и жидкостями отличается тем, что пористый слой, обладающий большой уд. поверхностью, выполнен в виде пустотелого конуса *1*. Газообразное в-во поступает снизу по трубопроводу *2*, через внутреннюю камеру *3*. Сверху *1* орошается жидкостью, которая проходит через распределитель *4*, причем случайный избыток жидкости стекает через зазор *5*. Жидкость после р-ции поступает в жолоб *6* и удаляется из башни через трубу *7*. Предусматриваются следующие варианты: установка нескольких пористых конусов, расположенных один в другом; установка в центре *4* форсунки для подачи части жидкости непосредственно в *3*; подача части или всей реакционной жидкости в *1* снизу по *2* и *3* вместе с потоком газа. В. К.



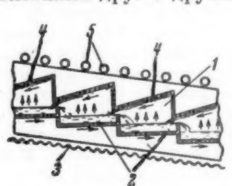
45762 П. Осуществление гомогенной реакции в паровой фазе. Китлеон, Арундейл, Джонс, Фенск (Procédé de conduite de réactions homogenes en phase-vapeur. Kittleson Allen R., Arundale Erving, Jones Jennings, Fenske Merrell R.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1087524, 24.02.55 [Genie chim., 1955, 74, № 2, 60 (франц.)]

Парообразные реагенты вводятся в зону р-ции в состоянии, обеспечивающем ее протекание. Зона р-ции непосредственно связана с объемом, заполненным гранулированными твердыми частицами инертного в-ва, находящимися в псевдоожиженном состоянии, которое поддерживается продуктами р-ции. Одновременно в этой массе частиц происходит фиксация образовавшихся продуктов р-ции. Ю. П.

45763 П. Способ и аппарат для разделения изотопов. Бруэр, Мадорский (Process and appara-

tus for the separation of isotopes etc. Brewer Aubrey K., Madorsky Samuel L.) [The U. S. Atomic Energy Commission]. Канад. пат. 490849, 24.02.53

Конструкция аппарата (см. рис.) для разделения жидких смесей, содержащих изотопы, представляет серию связанных друг с другом ячеек *1*, расположенных наклонно к горизонтали. Нижние поверхности *2* ячеек обогреваются электрич. нагревателем *3*, а верхние поверхности *4* охлаждаются холодильником *5*. Образующиеся в данной ячейке пары конденсируются на холодной поверхности *4*; конденсат течет вдоль нее и попадает в вышележащую ячейку. Жидкая смесь движется сверху вниз, обогащаясь высококипящим компонентом. Разделение осуществляется при высоком вакууме. Ю. П.



См. также: Процессы: гидродинамич. 42875, 42885, 43913, 44192, 44263, 45162, 45173, 45298, 45306, 45307, 45310, 45540, 45011; тепловые 43764, 43766, 44076, 45474; механич. 44019, 44290; массопередачи 42593, 42601, 42602, 42609—42611, 42634, 42800, 42866, 43736, 43747, 45039, 44177. Реакционные аппараты 44286, 44287

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

45764. Прогресс в области контрольно-измерительных и регулирующих приборов для химической промышленности. Вальтер (Progress in chemical plant instrumentation. Walter Leo), Rubber and Plast. Age, 1954, 35, № 8, 403; № 9, 451; № 10, 487—489; № 11, 547 (англ.)

Обзор достижений техники контроля и регулирования в хим. пром-сти. 1-я статья посвящена измерению т-ры. Во 2-й описан разработанный фирмой Evershed электронно-пневматический регулятор, позволяющий получать пропорциональное, изодромное регулирование и регулирование по производной отклонения параметра. От датчика сигнал постоянного тока с максим. значением 30 *ма* поступает через регистрирующий и интегрирующий приборы на регулятор, а затем на электро-пневматический преобразователь, превращающий этот сигнал в соответствующее давление сжатого воздуха. Регулирующий клапан управляется через позиционер. Действие системы не зависит от колебаний напряжения и частоты сети и от сопротивления линий связи. Узлы регулятора смонтированы на шасси со штепсельными разъемами, позволяющими их легко заменять. Настройки регулятора осуществляются электрически. Все настройки независимы друг от друга. Диапазон пропорциональности регулятора может устанавливаться в пределах от 2 до 600%, время изодрома от 2 до 50 мин., время предварения от 0 до 20 мин. В 3-й статье описан измеритель влажности воздуха, разработанный фирмой Minneapolis Honeywell. Датчик этого прибора состоит из пластмассовой пластины, в которую запрессованы два золотых электрода. Электроды имеют форму входящих друг в друга гребенок. Все устройство покрыто тонким слоем р-ра солей. Изменение влажности воздуха вызывает изменение электропроводности датчика. Чувствительность прибора 0,002% относительной влажности. Прибор с успехом применяется для регулирования влажности в помещениях путем управления подачей свежего воздуха. Для регулирования влажности в процессах сушки применяют также датчики с сухим и мокрым термометрами. В 4-й статье приведено описание измерителя влажности по т-ре точки росы (Elliot Dewpoint Hygrometer). Измеряемый газ при помощи сопла направляется на Al-зеркало, т-ра которого автоматически поддерживается равной т-ре точки росы газа. Появление росы контролируется устройством с фотоэлементами, которые через электронный и магнитный усилители управляют током нагрева зеркала, т-ра зеркала регистрируется миллиамперметром (5 *ма*). Ток измерительной термопары усиливается магнитным усилителем. Для обеспечения возможности получения низких т-р зеркало также охлаждается спец. холодильным устройством до т-ры —50°. Прибор может измерять т-ру точки росы от —40° до +20° с точностью ±0,5°. И. И.

45765. Автоматическое регулирование в химической промышленности. Хенгст (Die automatische Regelung in der chemischen Industrie. Hengst K.), Umschau, 1955, 55, № 10, 289—292 (нем.)

Применение различных регуляторов в хим. пром-сти ФРГ. К. Ш.

45766. Автоматическое регулирование на химических заводах. I. Тояма (化學工場にける自動制御. その1. 遠山武), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 11, 595—600 (япон.)

45767. Автоматизация в химической промышленности. Такэнака (化學工業におけるオートメーション. 竹中治夫), 科學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, 25, № 10, 537—538 (япон.)

45768. Будущее автоматического управления в химической промышленности. Де-Карло (The future of automatic information handling in chemical engineering. De-Carlo), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 11, 487—491 (англ.)

Статья посвящена применению счетно-решающих устройств в хим. пром-сти для теоретич. исследований и при проектировании хим. объектов (напр., установок для дистилляции). Счетно-решающие устройства найдут также применение и как составные части систем автоматич. регулирования. Г. О.

45769. Проблемы и задачи техники регулирования. Шёнфельд (Aufgaben und Probleme der Regelungstechnik. Schönfeld H.), Feingerätetechnik, 1955, 4, № 12, 530—534 (нем.)

Разбираются составные элементы и принципы построения систем автоматич. регулирования. Приводятся классификация характерных возмущений и оценка их влияния на процесс регулирования. Определяются задачи теоретич. исследований для выяснения статич. и динамич. взаимосвязей между входными и выходными величинами регулятора, необходимых как для теоретич. расчетов оптимальной настройки регулятора в системе регулирования, так и для вывода практически полезных эмпирич. ф-л. На примере показан метод составления ур-ний движения передаточного звена. М. Л.

45770. Автоматическое регулирование. III. Теория и основные принципы. Линфорд (Automatic control — III. Theory and basic principles. Linford A.), Fluid Handling, 1953, № 40, 133—136 (англ.)

Излагаются принципы регулирования с предварением. Приводится векторная диаграмма этого типа регулирования. Разбираются динамич. свойства регулируемых участков первого и второго порядков с запаздыванием. Дан пример расчета оптимальных настроек регуляторов по Циглеру и Никольсу. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 16868. И. И.

45771. Экономическая и техническая целесообразность автоматики. Аронсон (Automation and eco-

nomics — a counterattack on anti-automation propaganda. Aronson M. H.), Instruments and Automat., 1955, 28, № 6, 893—895 (англ.)

45772. Контрольно-измерительные и регулирующие приборы на XI выставке химической аппаратуры. Хаузен (Mess-, Prüf- und Regelgeräte an der Achema XI. Hausen Josef), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 9, 181—183 (нем.)

Краткий обзор экспонированных на XI выставке хим. аппаратуры во Франкфурте-на-Майне приборов контроля и регулирования различных хим. процессов. И. И.

45773. XI выставка химической аппаратуры. Кирш (Die vielseitige Achema XI. Kirsch Hans A.), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 9, 184—187 (нем.)

Обзор приборов и химаппаратуры, показанных на XI выставке химаппаратуры во Франкфурте-на-Майне (май 1955 г.). Кратко описаны: ИК-спектрограф (Ernst Leitz G. m. b. H., Wetzlar) и его применение для анализа; микроскоп той же фирмы с возможностью проведения наблюдений при т-рах столика от —20 до +350°; вакуумметр и термисторный течеискатель (W. C. Heraeus); различная коррозионностойкая аппаратура и упаковочные машины. И. И.

45774. Бесконтактный метод измерения малых толщин покрытий. Санина Т. А., Тр. Моск. авиац. ин-та, 1955, вып. 51, 106—113

Описан прибор для бесконтактного определения малых толщин покрытий (от долей μ до сотни μ) по рассеянию β-излучения. Показано, что для проведения измерения при небольшой активности источника излучения (~20 *мкюри*) достаточно разницы в атомных номерах покрытия и подложки в 2—3 ед. Этому условию удовлетворяют металлич. покрытия Zn, Cd, Sn, Cr, Ag, Pb, Au на Fe, Cu и Al, а также все изоляционные лакокрасочные и керамич. покрытия металлов. Прибор состоит из измерительной головки и радиосхемы, пространственно разделенных для удобства. Основной частью головки является ионизационная камера. Слабые токи, возникающие в ионизационной камере, измеряются простой электрометрич. схемой на одной лампе. Измерение производится компенсационным методом. Описанный метод определения толщины покрытий менее трудоемок, не связан с разрушением деталей, не требует контакта с поверхностью и дает большую точность по сравнению с другими методами. Кроме измерения толщин покрытий, разработанный прибор можно применять для измерения толщин листов, лент, пленок различных материалов, для определения процентного состава бинарных сплавов и процессов коррозии металлов. З. С.

45775. Измерение уровня жидкости. Мерфи (Liquid level measurment. Murphy E. A.), Southern Pulp and Paper Manufacturer, 1954, **17**, № 6, 78, 80—84, 86 (англ.)

Обзор различных методов измерения уровня жидкостей в открытых и находящихся под давлением резервуарах и приборов, применяемых для этих целей. Н. Е.

45776. Применение поплавкового уровнемера. Уинг (Exploiting the displacement level principle. Wing Paul, Jr), ISA Journal, 1955, **2**, № 5, 141—144 (англ.)

Подробно разобран принцип работы поплавкового уровнемера с торсионной трубкой. Описано его применение для измерения уровня сыпучих материалов (с решеткой вместо поплавка), а также для измерения плотности жидкостей. Поплавки для агрессивных сред изготавливаются из твердого тефлона. Ю. П.

45777. Синхронные телеметрические передачи в системе автоматического регулирования уровня воды водохранилищ.— (Les transmissions synchrones dans la régulation automatique du niveau des bassins de retenue.—) Mesures et controle industr., 1955, **20**, № 214, 189—194

Описываются регуляторы, применяемые для измерения и регулирования уровня воды в водохранилищах гидроэлектрич. станций. Телеметрич. передача показаний уровня осуществляется методом бесконтактной системы на переменном токе при помощи синхронных двигателей (сельсинов). Первичный импульс регулятор получает от поплавка. Регулирующая система электрическая. Она настраивается на заданный уровень. При снижении последнего исполнительный механизм закрывает, а при увеличении уровня открывает запорные устройства в плотине. Система регулирования может быть настроена для осуществления программы аккумулирования масс воды по закону изменения суточного режима работы гидростанции. В статье приведены схемы и фото отдельных элементов регуляторов. К. Ш.

45778. Применение напорных клапанов и регуляторов давления. Энд (Application of altitude valves and pressure regulators. End William F.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 6, R-181, R-183 — R-185

Рассматриваются вопросы регулирования манометрич. напора воды в системах городских водопроводов. К. Ш.

45779. Ареометр Хитати (日立氣泡式比重計),電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc., Japan, 1955, **23**, № 9, 458 (япон.)

45780. Быстродействующий прибор для контроля переменного значения расхода. Стритер (A quick response variable flow control device. Streeter V. L.), ISA Journal, 1955, **2**, № 2, 48—51 (англ.)

Дано теоретич. обоснование расходомера дроссельного типа, имеющего отверстие истечения в виде сопла, профилированного согласно теории автора. В отверстии сопловодной головки расположен диск. Кольцевой зазор между поверхностью сопла и диском изменяется под действием гидродинамич. напора в зависимости от величины расхода и, с другой стороны, от величины противодействия контрбалансной пружины плоского типа, с нелинейной характеристикой. Принцип действия расходомера публикуется впервые. Прибор, построенный по описанной теории автора, отличается точностью и быстрым действием. К. Ш.

45781. Измерение количества жидкостей объемными счетчиками. Манкин (Measurement of liquid flow by positive-displacement meters. Mankin Paul A.), Instrum. and Automat., 1955, **28**, № 3, 453—457 (англ.)

Описаны принцип действия счетчиков жидкостей объемного типа и методы их установки и испытаний. Приводятся данные о точности измерения (±0,2%) счетчиков «Ротоцикл», а также о влиянии т-ры жидкости на точность показаний. К. Ш.

45782. Жидкостные счетчики для лакокрасочной промышленности. Сиболд (Meters for the paint industry. Seibold Howard), Paint Ind. Mag., 1953, **68**, № 11, 10—12 (англ.)

Обсуждаются вопросы применения объемных жидкостных счетчиков в произ-вах смол, лаков и красок, в частности для контроля и автоматич. дозировки жидких продуктов, составления смесей и расфасовки. Н. Е.

45783. Быстродействующий расходомер. Баррер, Муте (Réalisation d'un débitmétre a court temps de réponse. Barrére, Moutet), Mesures et contrôle industr., 1955, **20**, № 212, 9—17 (франц.)

Описан расходомер для агрессивных и огнеопасных жидкостей, основанный на принципе вертушки (крыльчатки), угловая скорость которой линейно зависит от скорости измеряемой среды. Прибор выполнен по

казывающим и самопишущим. Измерение может производиться при статич. давлении жидкости до 50 *кГ/см²*. 2 модели прибора рассчитаны на пределы измерения 100—150 и 20—2000 *мл/сек*. Точность показаний прибора ±0,5%, постоянная времени 10^{-2} сек. К. Ш.

45784. **Расходомер высокого давления.**— (Schwebekörper-Durchflußmesser für höhere Drücke.—), Chemiker-Ztg, 1955, 79, № 13, 437 (нем.)

Описание ротаметра с применением защитного металлич. кожуха, предупреждающего разрушение конич. стеклянной трубки в условиях эксплуатации до 40 *кГ/см²*. Наблюдение за положением поплавка в стеклянной трубке производится через толстое смотровое стекло, плотно закрывающее проем, предусмотренный в кожухе для отсчетов показаний. Особенность конструкции прибора заключается в том, что измеряемая среда (газ, жидкость) проходит через трубку и одновременно заполняет кольцевой зазор между внутренней поверхностью кожуха и трубкой. При этом стеклянная трубка разгружается и опасность ее разрушения статич. давлением исключается. В случае необходимости зазор между трубкой и кожухом может быть использован для подачи охлаждающей или согревающей жидкости, для чего в кожухе предусмотрены входной и выходной штуцера, нормально закрытые пробками. Прибор выпускается для фланцевого крепления в трубопроводах на условные проходы 25, 40, 50 и 100 *мм*. К. Ш.

45785. **Измерение расхода жидкости и автоматическое регулирование промышленных процессов.** Малкин-Уайт (Algunas consideraciones sobre la medicion de fluidos y el control automatico de procesos industriales. Malkin White Joseph), Acero y energia, 1954, 11, № 61, 35—40 (итал.)

Описаны стандартные дроссельные расходомеры, правила их монтажа и эксплуатации. Описано также несколько конструкций пневматических регуляторов: регулятор pH, применяемый в сахароварении (pH регулируется подачей CO_2 в танк карбонизации), регуляторы т-ры и давления для металлургич. процессов и др. А. Н.

45786. **Струнный генератор на полупроводниковом триоде.** Брызжев Л. Д., Измерит. техника, 1955, № 6, 21—22

Приводятся результаты исследования струнного генератора, разработанного автором в Харьковском гос. ин-те мер и измерительных приборов. Применение для возбуждения колебаний струны полупроводниковых триодов позволяет осуществить простой и надежный измерительный генератор высокой стабильности. В качестве струны использована ленточка из фосфористой бронзы длиной 100 *мм*, шириной 0,7 *мм* и толщиной 0,1 *мм*. Для возбуждения колебаний вся струна помещена в магнитное поле постоянных магнитов с напряжением в зазоре 2500 *эрстед*. При частоте 500 *гц* растягивающая сила составляет ~1 *кг*. Постоянное натяжение струны осуществляется с помощью груза. Во избежание возбуждения паразитных колебаний струна включена в схему моста. Изменением сопротивления одного из плеч моста можно вводить отрицательную обратную связь, что позволяет регулировать амплитуду колебаний струны. Приводится режим работы схемы. Указывается на целесообразность использования струнного генератора в качестве весов. Особенно рекомендуются струнные весы для автоматизации процесса взвешивания. Применяя дифференциальный мембранный манометр со струнным датчиком, можно получить линейную зависимость между частотой и расходом, т. е. кол-во протекшей жидкости будет пропорционально полному числу периодов и потому достаточно при помощи электронного счетчика импульсов произвести определение числа периодов за заданное время. М. Л.

45787. **Новые лабораторные и промышленные способы измерения температуры.** Панхёйзер (Ein modernes Temperatur-Meßverfahren für Labor und Betrieb. Panhäuser K.), Lab.-Praxis, 1954, 6, № 8, 86 (нем.)

Измерение т-ры поверхности тел с применением в качестве датчиков термопар и термометров сопротивления. Обосновываются преимущества данного метода измерения. Указываются пути устранения ошибок при измерении и способы повышения чувствительности вторичных приборов. М. Л.

45788. **Фотографическая пирометрия.** Лондри (Photographic pyrometry. Londeree J. W., Jr), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, 37, № 8, 354—360 (англ.)

В ряде случаев, когда невозможно использование известных способов измерения высоких т-р, применяется фотографич. метод, состоящий в том, что объект, т-ру которого необходимо измерить, непрерывно или периодически фотографируется и после проявления пленки (по плотности изображения объекта на пленке) определяется его т-ра. Предварительно пленка должна быть откалибрована по стандартному светящемуся телу, т-ра которого известна. В статье описаны фотографич. метод и аппаратура, применяемая в фотографич. пирометрии, приведены эксперим. данные по калибровке пленок и измерениям т-ры фотографич. и оптич. методами. Н. Е.

45789. **Метод регулирования температуры.** Синьор (Method of heating control. Senior D. A.), Engineer, 1955, 199, № 5173, 373—375 (англ.)

Описан оригинальный метод термостатирования горячего барабана (Б), применяемого для ускоренной обработки фотозаписи осциллографов. Б выполнен в виде плоского кольца, пропущенного через сердечник трансформатора, и играет роль короткозамкнутой вторичной обмотки. Таким образом, Б обогревается проходящим через него током, который уменьшается по мере повышения т-ры Б. При помощи электронной схемы ток питания трансформатора выключается на некоторое время при увеличении сопротивления Б, а следовательно, и его т-ры, выше заданной. Подобное устройство уменьшает время разогрева Б и позволяет сделать его легким при одновременном повышении качества обработки фотобумаги. Приведены данные по выбору материала Б (наилучшим материалом является Ag). При диаметре Б 250 *мм* и мощности 500 *вт* можно обрабатывать бумагу шириной 70 *мм* со скоростью 25 *мм/сек*. Б поддерживается и вращается тремя роликами. И. И.

45790. **Автоматические регуляторы температуры для установок, работающих на твердом топливе.** Хикмотт (Controles automáticos de temperatura para instalaciones de combustible sòlido. Hickmott J. Russell), Tecnica e industria, 1955, 33, № 489, 1032—1033 (исп.)

Описаны 2 схемы автоматич. регулирования т-ры воды в котельных установках, работающих на твердом топливе. И. С.

45791. **Применение электрических регуляторов температуры в апретурном и красильном производствах.**— (Die Verwendung elektrischer Temperaturregler in der Appretur und Färberei.—), Schweiz. Techn., 1955, № 1, 61—63 (нем.)

45792. **Сплавы для температурной компенсации.** Эберли (Temperature compensator alloys. Eberly Warren S.), Mach. Design, 1954, 26, № 5, 152—156 (англ.)

Описаны сплавы для компенсации изменения показаний приборов с постоянными магнитами при изме-

нении окружающей т-ры. Для компенсации применяются ферро-никелевые сплавы с содержанием Ni 28,5%—33%. Магнитная проницаемость этих сплавов приблизительно линейно уменьшается от отрицательных т-р до точки Кюри. Характер изменения магнитной проницаемости с т-рой зависит не только от содержания Ni, но и от напряженности магнитного поля. Из сплавов изготовляются компенсирующие шунты, через которые проходит часть магнитного потока. В. К.

45793. **Полярография в автоматизации химической промышленности.** Н о в а к (A polarográfia a vegyipari automatizalas szolgalataban. N o v á k J i r i V. A.), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 12, 364—365 (венг.)

45794. **Анализатор растворенного кислорода.**— (Dissolved oxygen analyzer.—), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 1, 94 (англ.)

Прибор фирмы Arnold O. Beckman, Inc. для определения растворенного в воде O_2 работает по принципу окисления NO в NO_2 растворенным O_2 и измерения электропроводности воды, изменяющейся в результате образования азотной к-ты. Шкала прибора градуирована для определения O_2 и равна 0—0,02 *мг/л* с настройкой до 0—0,2 *мг/л*. Точность замеров 5%. И. И.

45795. **Индикатор содержания влаги в потоке жидкости.** Б и в е р с, Ш и м а н с к и й, Т и м п е й н (A continuous — flow moisture detector. B e a v e r s M. F., S h i m a n s k i E. F., T i m p a n e E. F.), Commun. and Electronics (N. Y.), 1955, № 19, 361—367 (англ.)

Исследуемая жидкость проходит через измерительный элемент, состоящий из влагопоглощающей ткани, зажатой между перфорированными металлич. пластинами, служащими в качестве электродов. Содержание влаги в жидкости указывается изменением электрич. сопротивления между перфорированными пластинами. Описаны установка для градуировки индикатора и применение индикатора для измерения содержания влаги в трансформаторном масле. И. С.

45796. **Определение динамических характеристик систем автоматического регулирования при помощи промышленных приборов и регуляторов.** А н и с и м о в И. В., Хим. пром-сть, 1955, № 7, 24—30

Излагается разработанный автором метод эксперим. определения динамич. характеристик типичных для хим. пром-сти систем автоматич. регулирования при помощи промышленных приборов и регуляторов с увеличенным масштабом записи измеряемых параметров. Предлагается способ нанесения возмущений на входе в объект регулирования, при котором, независимо от величины возмущения, колебания регулируемого параметра остаются внутри заданной зоны. Расчет амплитудно-фазовых характеристик по кривым разгона и по частотным кривым для исследованной системы автоматич. регулирования показал хорошее совпадение результатов. Приводится расчет амплитудно-фазовой характеристики системы автоматич. регулирования т-ры в нижней секции окислительной колонны произ-ва уксусной к-ты. М. Л.

45797. **Пневматические регуляторы с карданным компенсатором.**— (Régulateurs pneumatiques avec compensateur a cardan.—), Mesures et contrôle industr., 1955, **20**, № 213, 117—121 (франц.)

Пневматические регуляторы фирмы Вортингтон отличаются применением компенсатора по типу карданного вала. Регуляторы предназначены для поддержания постоянства давления, т-ры, расхода и уровня жидкостей. К. Ш.

45798. **Двенадцатиточечные электронные потенциометры и мосты.**— (Betriebsüberwachung und Betriebskontrolle mit elektronischen Kompensatoren und Meßbrücken als Zwölfkurven-Punktdrucker. —), Regelungstechnik, 1954, **2**, № 12, 290—291 (нем.)

Приведено краткое описание электронного потенциометра PR 3200 A/00 и электронного моста PR 3200 B/00, выпущенных фирмой Филлипс. Данные приборов: точность 0,25% от шкалы (для диапазона в 1 *мв* 1%), число точек 12, чувствительность — лучше 5 *μв*, скорость прохождения пером диаграммы 1 сек., длина шкалы 250 *мм*, димпфирование — критич., скорость движения бумаги (ленточной) 40, 80, 300 и 600 *мм/час*, переключение скоростей бумаги без сменных шестерен, время между двумя точками 30, 15, 4 и 2 сек. И. И.

45799. **Новые достижения в нелинейной серво-теории.** Л ё б (Recent advances in nonlinear servo theory. L o e b J. M.), Trans. ASME, 1954, **76**, № 8, 1281—1289 (англ.)

45800. **Система телеизмерения для трубопроводов.** В и л ь с о н (Pipe-line-system telemetering. W i l s o n G l e n C.), Instruments and Automat., 1954, **27**, № 2, 294—296 (англ.)

Кратко описана система телеизмерения и телеуправления распределительными станциями трубопроводов по время-импульсному методу. Приведены принципиальные кинематич. схемы датчика и приемника, а также общая схема размещения контрольных точек и их связи с пунктом управления. Цикл измерения длится 15 сек. В качестве линии связи может быть использована телефонная линия или непосредственно или с применением несущей частоты. Рекомендуется направленная радиосвязь на частотах диапазонов 960 и 2000 *Мгц*. Для проверки и калибровки приборов телеизмерения разработан спец. переносный прибор, включающий в себя датчик, приемник и источник питания телесистемы. Испытание производится путем включения испытуемого элемента на место соответствующего элемента испытательного прибора. И. И.

45801. **Регулирование периодических дистилляционных установок.** Ф р е ш у о т е р (Control of batch distillation units. F r e s h w a t e r D. C.), Chem. Age, 1955, **73**, № 1899, 639—643 (англ.)

В основу автоматич. контроля работы периодич. колонн положено условие неизменности нагрузки в течение всего процесса дистилляции вне зависимости от состава смеси и давления. Указывается, что разность давлений на входе и выходе из колонны может быть использована для автоматич. регулирования подвода тепла, т. е. для поддержания постоянной скорости кипения жидкости. Для регулирования флегмового числа рекомендуется на линии флегмы поставить расходомер, связав его определенным образом с приборами для измерения состава и отбора дистиллата. С. К.

45802. **Регулирование производительности форсунки с механическим распылением.** М о р е н о - Б а э с (La regulación de capacidad en quemadores de petróleo de atomización mecánica. M o r e n o B a e z M.), Ingenieria e ind., 1955, **23**, № 257, 140, 142, 144, 152 (исп.)

Описываются недостатки ручного регулирования производительности форсунок с механич. распылением и рекомендуется автоматич. регулирование напора питательных насосов и введение регулирующего небольшого клапана на байпасе к основному. А. Н.

45803. **Автоматизация и борьба с пылью.**— (Automation and dust control.—), Nat. Safety News, 1954, **70**, № 3, 34—35, 47 (англ.)

Описывается полностью автоматизированный з-д по переработке угля в порошок для литейного произ-ва дневной производительностью 140 *т*. Б. С.

45804. **Пример автоматического регулирования отсоса газа в коксовой печи.** Ф у д з и т а, С н о д з а в а (コークス炉におけるガス吸引工程の自動制御の一例. 藤

田威雄，塩澤潤），自動制御， Дзидо сэйгё, Automatic control, 1955, № 1, 13—23 (япон.; рез. англ.)

45805. **Некоторые приборы для контроля качества продуктов нефтепереработки.** Элтентон (Some instruments for quality control in petroleum refineries. Eltenton G. C.), J. Appl. Chem., 1954, 4, № 5, 245—256 (англ.)

Приведена схема установки, автоматически вычерчивающая кривую зависимости кол-ва получаемого конденсата от т-ры паровой фазы. Барабан с диаграммой вращается балансирным мотором потенциометра, записывающего т-ру пара жидкости. Кол-во конденсата регистрируется на барабане пером, связанным с фотоэлектрич. системой, которая следит за уровнем конденсата в сборнике. Разработан вискозиметр, в котором измеряется ток в одной из обмоток взрывобезопасного конденсаторного мотора переменного тока, вращающего цилиндр или диск в вязкой среде. Описан прибор для определения т-ры вспышки паров углеводородов, в котором пары сгорают на каталитически активной нагретой Pt-нити, включенной в мостовую схему. Ток моста автоматически регулируется так, чтобы поддержать т-ру нити постоянной. Положение реохорда, регулирующего ток моста, является мерой т-ры вспышки. Приведена схема фотоэлектрич. колориметра, в котором уменьшение влияния загрязнения окон рабочей кюветы достигается тем, что измеряемая жидкость находится в оптич. трактах рабочего и сравнительного фотоэлементов с разной толщиной слоя. Фотоэлементы включены в схему, измеряющую отношение их токов. Для определения содержания воды в ацетоне применяют измерение диэлектрич. проницаемости. Прибор имеет шкалу 0—0,5% воды в ацетоне. Описан переносный прибор для измерения электропроводности масел в танках или цистернах. Прибор работает от батарей. Настройка по головному телефону. И. И.

45806. **Из опыта автоматизации производственных процессов и контроля производства.** Солодковский А. М., Сахарная пром-сть, 1955, № 7, 23—28

Описаны приборы и устройства, с успехом работающие на Карабалтинском сахарном з-де. 1. Пульсирующая пульполовушка непрерывного действия для диффузионного сока, скребковое устройство для очистки поверхности сита, которое периодич. приводится в движение от мотора мощностью 0,5 *квт* через редуктор. 2. Автоматич. запуск резервного насосного агрегата при внезапной остановке основного насоса 3. Полуавтоматич. устройство для подачи сиропа в вакуум-аппараты, позволяющее производить подкачку сиропа через установленные промежутки времени. 4. Контроль откачки диффузионного сока при помощи электронных приборов ДМ-3, состоящих из мембранных дифманометров с индукционным датчиком типа ДМ и вторичных приборов типа ВЭП. 5. Автоматич. сигнализация давления сока на фильтрпрессах 1-й и 2-й сатурации, построенная на схеме, предусматривающей использование в качестве датчика манометра первичного импульса, соединенного с 2-полюсным и ртутным контакторами для световой сигнализации. 6. Дистанционная автоматич. сигнализация плотности сиропа с выпарки. 7. Автоматич. устройство для отбора проб белого сахара, состоящее из диска с 2-мя ковшами емк. 0,5 *см*³, приводимого в движение слоем сахара, находящимся на движущейся ленте транспортера. 8. Главный график произ-ва, со светящейся шкалой большого размера, показывающей плановое задание кол-ва откаченных диффузоров и фактич. его выполнение. Г. Б.

45807. **Автоматическое регулирование и его применение в установках для нагрева молока.** Кронрафф (Selbsttätige Regelung allgemein und im Milcherhit zerbetrieb. Kronraff Karl), Österr. Milchwirtsch., 1955, 10, № 24, 361—366 (нем.)

45808. **Терморегуляторы для установок красочной промышленности.**— (Thermorégulateur pour conduite automatique des températures de bains de teinture), Mesures et contrôle industr., 1955, 20, № 214, 203—207 (франц.)

Описаны терморегуляторы электрич. и электропневматич. типа, применяющиеся при варке различных красок в текстильной пром-сти. Приведена схема электрич. соединений 2-позиционного терморегулятора, в качестве исполнительного механизма использован соленоидный клапан. Одновременно дается вариант применения мембранного исполнительного механизма, действующего через электромагнитное реле. Последнее управляет подачей сжатого воздуха давл. 1,5—2,5 *кг/см*² на резиновую мембрану исполнительного механизма, который устанавливается на линии теплоносителя, поступающего в варочный бак. К. Ш.

45809 П. **Прибор для измерения точек кипения.** Шандс (Apparatus for determining boiling points. Shands Frederick L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2639609, 26.05.53

Прибор для непрерывного определения точки кипения неочищ. продуктов в хим. процессе состоит из устройств: 1) для отбора пробы жидкости; 2) для сушки пробы; 3) для очистки ее от твердых частиц; 4) для понижения давления до заданной величины, что сопровождается частичным испарением; 5) для измерения точки кипения; 6) для понижения т-ры поступающей пробы охлажденным при частичном испарении продуктом, 7) для полного испарения остатка; 8) для измерения потока образовавшихся паров; 9) для регулирования давления и возврата пробы обратно в процесс. Ж. К.

45810 П. **Приспособление для регулирования работы электролитической ячейки.** Перре-Би (Anordning för reglering av en elektrolytisk cell. Perret-Bit R. J.) [Pechiney Cie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques]. Швед. пат. 146170, 13.07.54

Для регулирования работы электролитич. ячеек с несколькими анодами (А) и одним катодом используется приспособление, дающее возможность поддерживать постоянным сопротивление в ячейке на заранее заданном значении и позволяющее также равномерно распределять ток между А. Отличительной чертой патентуемого приспособления является то, что против каждого А устанавливается прибор, служащий для измерения частичного между ним и катодом сопротивления в ячейке и реагирующий на отклонение от установленной заранее величины последнего путем подачи сигнала приспособлению, которое по мере надобности может поднимать и опускать А. М. Г.

45811 П. **Прибор для определения содержания воды в газе.** Кинселла (Apparatus for investigating the water content of a gas. Kinsella John) [D. Napier & Son Ltd]. Канад. пат. 497621, 10.11.53

Патентуется прибор для определения влажности газового потока, отличающийся конструкцией нагревателей и способом установки термопар. И. И.

См. также: Контроль состава 43477, 43644, 43645, 43649, 43674, 43685, 43703, 43908, 44243. Контроль общетехнических параметров 43728, 45126, 45143, 45146, 45318, 45319, 45592

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

45812. Состояние исследований по изучению профессиональной вредности ванадия. Симанский (Stand der Forschung über die gewerbliche Vanadinschädigung. Symanski H.), Arhiv hig. rada, 1955, **6**, № 3-4, 360—370 (нем.; рез. хорв.)

Обзор лекции, прочитанной в Югославской академии наук. Наиболее вредным соединением V является HVO_3, пыль которой вызывает значительное раздражение глаз, дыхательных путей, легких (резорптивное действие отрицается). У промышленных рабочих наблюдаются аллергич. заболевания кожи, эмфизема со всеми ее последствиями. Предварительное увлажнение сырья, сплавление HVO_3 в металлоподобные куски почти исключают пылеобразование, однако ношение респираторов обязательно. Библ. 20 назв. И. С.

45813. Ртуть, ее вредное действие и метод быстрого определения ее содержания в воздухе. Прандецкая (Rtęć. Szkodliwości i szybka metoda oznaczania w powietrzu. Prandecka Barbara), Ochrona pracy, 1955, **9**, № 3, 84—87 (польск.; рез. русс.)

Описаны симптомы отравления Hg и профилактич. мероприятия. Поверхности, загрязненные Hg, обезвреживают 4—5%-ным р-ром моно- или дихлорамина в CCl_4 (при изоляции помещения на 8—10 час.) и далее 4—5%-ным р-ром полисульфида натрия, после чего через 8—10 час. поверхности промываются водой. Металлич. Hg при такой обработке переходит в сернистую. Вначале образуются сульфамид и окислы Hg и далее Hg-сульфамид и каломель, взаимодействующие с Na_2S_2 по ур-нию: $2RSO_2N\cdot Hg + 4HgCl + 4Na_2S_2 + 2H_2O \rightarrow 2RSO_2N\cdot HNa + S_2 + 6HgS + 4NaCl + 2NaOH$. Хорошие результаты дает также обработка загрязненных поверхностей 1%-ным р-ром $KMnO_4$, подкисленным HCl. Описывается модифицированный автором метод определения Hg по методу Яворской. Исследуемый воздух протягивается через индикаторные трубки с силикагелем, смоченным насыщ. р-ром $CuSO_4$ и KJ. И. С.

45814. Профессиональные дерматозы аллергического происхождения на химических производствах. Гате, Пельра (Les dermatoses professionnelles allergiques ou par sensibilisation dans les industries chimiques. Gaté J., Pellerat J.), Arch. malad. profess., 1955, **16**, № 4, bis, S 91— S 101 (франц.)

Рассмотрены в-ва, вызывающие профессиональные аллергич. дерматозы (АД) в основной хим. пром-сти при произ-ве пластмасс, синтетич. каучука, взрывчатых в-в, инсектицидов и фармацевтич. препаратов. Возникновение АД определяется возрастом работающих, временем года, р-цией кожи, составом и свойствами хим. продуктов. Для предохранения от АД рекомендуются изолированные рабочие места, спецодежда, спец. моющие средства и защитные пасты. АД обычно излечиваются при 1—3-недельном перерыве в работе. С. Я.

45815. Окислы азота.— (The oxides of nitrogen.—), Nat. Safety News, 1953, **68**, № 1, 38—39, 92—96 (англ.)

Кратко изложены свойства NO, NO_2 и N_2O_4, причины их выделения на рабочих местах, действие на организм, симптомы отравления, меры защиты, первой помощи и методы определения в воздухе. Г. Р.

45816. Защита рабочих от ионизирующей радиации.— (La protection des travailleurs contre les radiations ionisantes.—), Mines, 1955, **10**, № 4, 460—464 (франц.)

Приводится часть доклада на 1-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, относящаяся к добыче и обработке урановых руд, а также общие сведения об опасностях при работе с урановой рудой и профилактич. мероприятиях. Приведены результаты обследования здоровья рабочих урановых рудников в Шнееберге (Германия) и Иоахимстале (Чехословакия) с 1913 г. и исследования содержания Rn в воздухе урановых рудников разных стран с 1924 г.; содержание Rn оказалось в 20—230 раз больше предельно допустимого. Н. С.

45817. Здоровье рабочих, подвергавшихся действию ионизирующих излучений. Мак-Лейн (The health of workers exposed to ionizing radiations. McLean A. S.), Brit. J. Industr. Med., 1955, **12**, № 2, 143—146 (англ.)

При длительном воздействии ионизирующей радиации наблюдались признаки поражения кроветворных органов (от легких изменений до необратимых), кожи (дерматиты, дистрофия ногтей, бородавки, злокачественные новообразования), хрусталика глаза, половых желез, костей (специфич. дегенеративные процессы, злокачественные опухоли), легких (рак). Могут наблюдаться изменения наследственности. Обсуждаются меры профилактики. И. С.

45818. Результаты электрокардиографического исследования при силикозе. Сунтых (Elektrokardiografický nález u plicní silikosy. Suntych Frant.), Pracovní lékař., 1955, **7**, №4, 202—206 (чеш.; рез. русс., англ.)

У 162 рабочих, подвергавшихся воздействию SiO_2, были произведены классич. электрокардиографич. исследования. При оценке результатов исследования были исключены 35 больных гипертонией. Среди остальных рабочих гипертрофия правого желудочка сердца была обнаружена: у больных начальными формами силикоза в 10% случаев, при неосложненном силикозе — в 16%, при осложненном — в 8% и при силикотуберкулезе — в 35%. Обнаружены случаи гипертрофии левого желудочка сердца. Дается оценка значения этих фактов для экспертизы трудоспособности. И. С.

45819. Петрографический анализ глинистых материалов. Очелла (Esami psammografici di alcuni materiali argillosi. Occella E.), Med. lavoro, 1954, **45**, № 12, 721—729 (итал.; рез. англ., нем.)

Исследованы образцы глинистых материалов, употребляемых для произ-ва отбельных глин, черепицы, гончарных изделий и строительных материалов. Минералогич. состав различных фракций и распределение в них частиц различных размеров показали большое разнообразие. Различное содержание свободной SiO_2 найдено в крупных и мелких частицах. Поскольку при анализе ряда образцов была обнаружена весьма высокая конц-ия силикозогенных частиц, среднее содержание свободной SiO_2 в образце не достаточно для суждения о его силикозной опасности. Представление о последней может дать только гранулометрич. анализ пылей, образующихся при обработке глинистых материалов. З. Б.

45820. Борьба с силикозом в фарфоровой промышленности. Глейхман (Ein Vorschlag zur Silikosebekämpfung in der Porzellanindustrie. Gleichmann Alfred), Silikattechnik, 1955, **6**, № 7, 306—308 (нем.)

Предлагается освобождать фарфоровую массу от вызывающих силикоз частиц кварца диам. $<5\ \mu$ путем размалывания материалов, особенно полевого шпата, на нескольких мельницах и последовательного отделения частиц, измельченных до необходимых размеров, во избежание их дальнейшего измельчения. И. С.

45821. К вопросу о трудоспособности и трудоустройстве пескоструйщиков, больных силикозом и сили-

котуберкулезом. Сосновик И. Я., Сов. медицина, 1955, № 6, 15—21

Определение заболевания силикозом и стадии болезни производится на основании комплексного исследования больных с применением рентгеноскопии и функциональных проб. Пескоструйщики, больные силикозом, независимо от стадии и степени компенсации процесса подлежат переводу на работу с облегченными условиями труда. Больным противопоказано присутствие любой пыли, промышленных ядов, неблагоприятные метеорологич. условия. Больные силикотуберкулезом обычно не пригодны к профессиональному труду. И. С.

45822. **Техника безопасности в обращении с пестицидами. Эллиотт** (Safe handling techniques for pesticides. Elliott J. H.), Canad. Chem. Process., 1955, May, 52, 54, 56 (англ.)

Краткие сведения о мерах предохранения от воспламенения, взрыва, корродирующего и токсич. действия. Б. Т.

45823. **Профессиональные дерматиты в металлургической промышленности. Бори, Негри** (Les dermatoses professionnelles dans l'industrie des métaux. Bory R. L., Negry R.), Arch. malad. profess., 1955, **16**, № 4 bis, S169 — S171 (франц.)

У рабочих металлургич. произ-в заболевание дерматитом было вызвано действием смазочных масел, нефти и металлич. стружек. С. Я.

45824. **Профессиональные катаракты у рабочих-металлургов. Енш** (Berufliche Linsentrübungen bei Metallarbeitern. Jaensch P. A.), Arch. Gewerbepathol. und Gewerbehyg., 1955, **13**, № 7, 743—748 (нем.)

Законодательство о профессиональном характере катаракт должно быть расширено. Металлурги должны быть застрахованы против катаракта наравне с рабочими стекольных з-дов. Библ. 17 назв. И. С.

45825. **Охрана труда на коксохимических заводах. Доc** (Accident prevention as a factor in the design of coking plants. Dawes W.), Brit J. Industr. Safety, 1954, **3**, № 29, 48—52 (англ.)

Рассматриваются мероприятия при проектировании коксохим. з-дов (совместно с углеподготовкой и эксплуатацией газопроводов), связанные с требованиями охраны труда и техники безопасности. С. Я.

45826. **Исследования хронических отравлений окисью углерода на газовых заводах города Цюриха. Борбели** (Untersuchungen im Gaswerk der Stadt Zürich in Schlieren über die chronische Kohlenoxydvergiftung. Borbély Franz), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas-und Wasserfachmännern, 1955, **35**, № 5, 103—119 (нем.)

Многочисленные определения содержания CO в атмосфере газовых з-дов показали кратковременные увеличения конц-ий CO, значительно превышающие предельно допустимые. Определение кол-ва CO-гемоглобина (CO-Hb) в крови рабочих показало зависимость последнего от привычки к курению табака. У курильщиков кол-во CO-Hb в крови поднималось выше 4%. Содержание CO-Hb до 10% не вызывало субъективных признаков отравления. И. С.

45827. **Значение и применение экспозиционных проб. I. Определение трихлоруксусной кислоты в моче рабочих как метод определения воздействия на них трихлорэтилена. Бардодей, Кривуцова** (Hodnota a použití expodičních testů. I. Stanovení kyseliny trichloroctové v moči jako exposiční test u pracujících e trichlorethylenem. Bardoděj Zdeněk, Krivucová Marie), Pracovni lékař., 1955, **7**, № 4, 217—220 (чеш.; рез. русс., англ.)

Рассмотрен вопрос об отношении кол-ва вредного в-ва в воздухе к кол-ву этого в-ва или его производных в отправлениях подверженного воздействию организма. Изучена зависимость между содержанием паров трихлорэтилена в воздухе рабочих помещений и содержанием трихлоруксусной к-ты в моче работающих. Результаты представлены в форме кривой. При предельно допустимой конц-ии трихлорэтилена в воздухе (0,4 *мг/л*) в моче рабочих обнаружено 160 *мг/л* трихлоруксусной к-ты. И. С.

45828. **О профессиональной вредности уксусной кислоты при выработке ацетилцеллюлозы. Пармеджани, Сасси** (Sui danni per la salute provocati dall acido acetico nella produzione degil acetati di cellulosa. Parmeggiani Luigi, Sassi Carlo), Med. lavoro, 1954, **45**, № 5, 319—323 (итал.)

45829. **Профилактика и терапия профессионального дерматоза в стекольной промышленности, вызванного керосином. Гоккель** (Prophylaxe und Therapie einer durch Petroleum verursachten Berufsdermatose in der Glasindustrie. Gockell W.), Hautarzt, 1955, **6**, № 7, 312—315 (нем.)

Керосин, применяемый в качестве охладительной жидкости при резке стекла, содержит стеклянную пыль, которая, внедряясь в кожу, способствует возникновению дерматозов. Для профилактики этих заболеваний применялись толстые фартуки, просушивание прозодежды в горячих камерах, очистка кожи мягкими волосяными вениками, обмывание ядровым мылом, нанесение жирной мази, которая, однако, быстро смывается керосином во время работы. Предлагается заменить ядровое мыло свободным от щелочей моющим средством «Сатина», наносить на кожу свободное от жира желе (неорганич. коллоид, диспергированный в органич. среде, с добавлением средства для защиты кожи «O-48-G»), для смягчения кожи после работы применять масляную эмульсию. Через 3 месяца после внедрения перечисленных мероприятий у 21 рабочего из 25 состояние кожи значительно улучшилось. У 4 развилась повышенная чувствительность к новой мази. И. С.

45830. **Результаты опытов по предупреждению дерматитов, возникающих при воздействии синтетических смол, с помощью аэрозолей силикатов. Сибуле** (Dermatoses dues aux résines synthétiques. Résultats d'essais de prévention par les silicones en aérosols. Siboulet A.), Arch. malad. profess., 1955, **16**, № 4 bis, S108 — S109 (франц.)

Синтетические смолы и их отвердители, напр. алифатич. полиамины, при непосредственном контакте с кожей вызывают экзематозные дерматиты. Такое же действие оказывают их пары. Применение защитных силикатных паст для лица и силикатных аэрозолей, образующих на кожных покровах плотную, тонкую и безвредную пленку, предупреждает возникновение заболеваний. Испытание силикатных аэрозолей было проведено на 102 человеках. С. Я.

45831. **Дерматит, вызванный содержащим хром клеем, и другие стороны проблемы хрома. Моррис** (Chromate dermatitis from chrome glue and other aspects of the chrome problem. Morris George E.), Arch. Industr. Health, 1955, **11**, № 5, 368—371 (англ.)

Описывается несколько случаев дерматита у рабочих, имевших контакт с клеем, приготовленным из обрезков дубленной хромом кожи. Отмечено большое значение сенсибилизации. В 3 случаях из 4 заболевание хорошо поддалось лечению. И. С.

45832. **Изучение экземы пекарей. Карье, Деккен** (Untersuchungen über das Bäckerekzem. Carrié C., Decken U., v. d.), Dtsch. med. Wochenschr., 1955, **80**, № 15, 557—559 (нем.)

У 80 из 100 пекарей была установлена экзема, вызванная производственными факторами, главным образом

в-вами, улучшающими качество муки (персульфаты). Причиной появления экземы (56,25%) была повышенная чувствительность к муке и к $(NH_4)_2S_2O_8$. Экзема развивалась преимущественно в молодом возрасте (42% больных было учениками). И. С.

45833. **Литература по вопросам загрязнений атмосферного воздуха.** Мерк (Sources of air pollution literature. Murk Janet B.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 976—981 (англ.)

Библиографический обзор литературы по вопросам причин и борьбы с загрязнением атмосферного воздуха. Рассмотрены различные аспекты проблемы, перечислены ее основные разделы и перечень вопросов, охватываемых разделами. Дана современная терминология, принятая в указанной области. Приведены списки периодич. изданий, в которых освещается проблема и дан перечень организаций (США, Англия, Канада), занимающихся отдельными вопросами проблемы. Библ. 18 назв. В. С.

45834. **Рассеяние двуокиси серы и дыма в воздухе.**— (The dissipation of sulphur dioxide and smoke.—), Coke and Gas, 1955, **17**, № 198, 443—449 (англ.)

Приведены результаты обследования загрязнений атмосферного воздуха SO_2 и твердыми частицами, выделяющимися при сжигании топлива в зависимости от метеорологич. условий и аэродинамич. характеристики дымовых труб. Дана сравнительная оценка загрязнений воздуха SO_2, содержащимся в дымовых газах, не подвергнутых и подвергнутых водн. промывке в оросительных скрубберах. Н. К.

45835. **Техника безопасности при работе с аэрозолями.** Бранденбург (Aerosol safety record. Brandenburg J. F.), Soap and Chem. Specialties, 1954, **30**, № 12, 191, 195 (англ.)

Некоторые статистич. данные о числе и характере несчастных случаев в хим. пром-сти при работе с аэрозолями с 1947 по 1953 г. Ю. С.

45836. **Загрязнение воздуха в некоторых американских городах.** Чолак, Шейфер, Янкер, Егер (Air pollution in a number of American cities. Cholak J., Schafer L. J., Younker W. J., Yeager D.), Arch. Industr. Health, 1955, **11**, № 4, 280—289 (англ.)

В 10 крупных американских городах содержание O_3 в воздухе составляло 0,009—0,049 *мл/м*³. Наивысшее содержание O_3 наблюдалось при густом тумане, низшее — в пасмурную погоду или после дождя. При этом содержание SO_2 было равно от 0,02—0,03 до 0,12—0,20 *мл/м*³. Таким образом, содержание O_3 падает с увеличением кол-ва SO_2 в атмосфере и наоборот. И. С.

45837. **Борьба с загрязнением воздуха в США.** Маллетт (Air pollution control in the United States. Mallette Frederick S.), Consulting Engr, 1954, **10**, № 7, 174—178 (англ.)

Описана техника отбора проб воздуха, а также приборы газового анализа для определения конц-ии SO_2, основанные на принципе теплопроводности и электрохим. принципе. Дана сравнительная оценка газоанализаторов. Перечислены метеорологич. приборы для контроля за состоянием атмосферы. Дан анализ загрязнений атмосферного воздуха мартеновскими, коксовыми, доменными и другими печами. Приведена характеристика газоочистной установки типовой 250-*т* мартеновской печи, состоящей из 4 сухих электрофильтров. Освещены некоторые экономич. и общественные аспекты проблемы борьбы с загрязнением воздуха. Начало см. РЖХим, 1955, 30877. А. Л.

45838. **Образцы индивидуальных защитных средств.**— (Wzory ochron osobistych. B. S.), Ochrona pracy, 1955, **9**, № 2, 61—63 (польск.)

Описаны утвержденные Польским центральным ин-том охраны труда образцы индивидуальных защитных средств (щитки для сварщиков, текстолитовые шлемы для горняков, резиновые респираторы, ремни для верхолазов). Л. П.

45839. **Техника безопасности при работе с поршневыми компрессорами.** Линевич (Bezpieczeństwo pracy przy sprężarkach tokowych. Liniewicz Roman), Ochrona pracy, 1955, **9**, № 8, 233—238 (польск.; рез. русс.)

Основными причинами аварий являются образование взрывчатых смесей паров смазочного масла с воздухом и чрезмерное повышение давления в ресиверах. Описано автоматич. регулирование давления и системы охлаждения. Т-ра воспламенения смазочного масла должна быть >220—240°, рабочая т-ра в цилиндрах компрессоров <60°, смена масла должна производиться через 100—150 час. работы компрессора. Перечисляются особенности конструкции и эксплуатации кислородных, ацетиленовых и аммиачных компрессоров, приводятся правила обслуживания, периодич. осмотров (1 раз в год), требования к помещениям и вентиляции. И. С.

45840. **Противопожарные мероприятия на нефтеперегонных заводах.** Томсон (Fire protection built into refineries. Thomson A. G.), Chem. Age, 1954, **70**, № 1804, 371—373 (англ.)

Мероприятия заключаются в рассредоточении производственных установок, прокладке дорог, снабженных глубокими кюветами, предупреждающими разлив нефти и нефтепродуктов на большой площади и препятствующими переброску пламени при его возникновении, в установке высоких дымовых труб, исключающих попадание пламени в атмосферу. При устройстве канализационной сети должно быть предусмотрено снабжение смотровых колодцев трапами, предупреждающими обратный удар пламени, заполнение сети водою во избежание образования взрывоопасных газо-воздушных смесей. Хранилища для нефтепродуктов должны снабжаться пловучими крышами также для предупреждения возникновения газо-воздушных смесей при частичном заполнении хранилищ. Трубчатые нагревательные устройства, соприкасающиеся с открытым пламенем, должны быть удалены от дистилляционных установок на расстояние 15—30 *м*. Предохранительные клапаны рассчитываются на спуск избыточного давления в возможно короткий срок при возникновении опасности пожара. Помимо использования обычных средств пожаротушения, рекомендовано устройство паровых завес для предупреждения взрыва в топочных камерах трубчатых установок при обнаружении течи в трубах. Рекомендованы меры по размещению и безопасной эксплуатации электрооборудования и кабельных сетей. Н. К.

45841. **Заземление оборудования и грозозащита на нефтеперегонных и химических предприятиях.** Бенджамин, Канделан (Grounding, bonding, and lightning protection in oil refineries and chemical plants. Benjamin E. C., Cundelan J. V.), Electr. Engng, 1955, **74**, № 5, 400—403 (англ.)

Приводятся различные способы заземления аппаратуры и электрооборудования, предупреждающие искрение (заземляющие стержни, водопроводные магистрали и пр.), и даются схемы заземления. Описаны средства грозозащиты — применение цельнометаллич. емкостей для хранения огнеопасных жидкостей и газов, огнепреградители для емкостей и заземления последних. Указаны способы заземления неметаллич. дымовых труб. Заземлению подлежат также емкости и трубопроводы для хранения и транспорта диэлектрич. огнеопасных жидкостей в целях предохранения от действия статич. разрядов, образующихся при турбулентном движении жидкости. Заземляющую проводку рекомендуется предохранять от коррозии, вызы-

ваемой влагой и солями почвы, при помощи чехлов из неопрена. Б. Т.

45842. **Борьба с пожарами минеральных масел.** Брунсвиг (Die Bekämpfung von Mineralölbränden. Brunswig H.), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 4, 277—278 (нем.)

Пожаро- и взрывоопасные свойства минер. масел обусловлены их способностью к пенообразованию при нагреве до 100° и выше; при соприкосновении с водой средний объем пены почти в 1700 раз превышает объем масла. Для тушения пожаров масел наиболее часто применяются сухие и углекислотные огнетушители. Галоидозамещенные углеводороды (в том числе и CCl_4) используются для ручных огнетушителей и пока, несмотря на их опасные свойства, также рекомендуются для тушения горящих масел. Б. Т.

45843. **Противопожарные мероприятия, предусматриваемые при проектировании заводов.** Блэр (Fire prevention through design. Blair George G.), Farm Chemicals, 1953, **116**, № 1, 56—57, 59—60 (англ.)

Изложены положения о проектировании новых и реконструкции старых тукоудобрительных з-дов с учетом противопожарных мероприятий. Б. Т.

45844. **Установки для кондиционирования воздуха в химической промышленности.** Штудер (Die Luftkonditionierungsanlage in der chemischen Industrie. Studer P.), Chimia, 1955, **9**, № 1, 7—17 (нем.)

Изложены условия кондиционирования воздуха рабочих помещений на предприятиях ряда отраслей хим. пром-сти. Описаны агрегаты для кондиционирования, включающие увлажнители, калориферы, рефрижераторы и фильтры различных систем. Дана сравнительная характеристика фильтров для очистки воздуха рабочих помещений от пылей, туманов и аэрозолей. Н. С.

45845. **Инфракрасное лучистое отопление с гигиенической и технологической точек зрения.** Кольмар, Лизе (Hygienische und technische Gesichtspunkte zur Infrarotheizung. Kollmar A., Liese W.), Gesundh.-Ingr, 1955, **76**, № 1/2, 1—15 (нем.)

При ИК-облучении лба человека было установлено, что при поглощении 0,09 *ккал/см*² т-ра кожи повышается через 2 мин. на 10°. Это сопровождается ощущением непереносимой боли. Физиологич. границы поглощенного тепла лежат между 0,001 и 0,003 *ккал/см*². Т-ра кожи при этом повышается соответственно на 0,1—0,4° за 10—15 мин. и на 3° за 6—7 мин., что сопровождается ощущением тепла. Последние цифры служат основой для расчета отопления помещений ИК-лучами. Рассматриваются необходимые размеры излучателей и их установка. Библ. 33 назв. И. С.

45846. **Стационарная защитная установка в Лаборатории высокой активности в Сакле.** Фабр, Гийо (Installation de protection fixe du Laboratoire de Haute Activité de Saclay. Fabre R., Guyot C.), Onde électr., 1955, **35**, № 343, 938—945 (франц.)

Описан опыт применения централизованной стационарной установки для контроля безопасности работы в отдельных помещениях Лаборатории высокой активности в Сакле. Расположение электронной аппаратуры на общем щите позволяет вести наблюдения с большой эффективностью при значительной экономии средств. Изучалась возможность непрерывного определения содержания радиоактивных газов и аэрозолей (последние задерживались бумажными фильтрами) в воздухе лабораторий и в вентиляционных выбросах, непрерывной его регистрации и сигнализации при наличии опасности. Приведены предельно допустимые дозы облучения разных органов и тканей, а также предельно допустимые конц-ии радиоактивных изотопов Sr, Fe, Pu, J, Ca, Cs, C и U природного в организме и в воздухе. С. Я.

45847 П. **Способ безопасного обращения и хранения ацетилена в присутствии растворителей и растворов ацетилена** (Procédé pour la manipulation sûre et l'emmagasinage d'acétylène en présence de solvants, et des solutions d'acétylène) [Knapsack-Griesheim A.-G. für Stickstoff-Dünger und Autogentechnik]. Франц. пат. 1050745, 11.01.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 968 (франц.)]

Хранение C_2H_2 и манипуляции с ним производят при т-ре ниже —80° в присутствии $\geqslant$22% р-рителей (от веса C_2H_2), смеси которых остаются жидкими при т-рах между —115° и —80° (спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, ацетали, углеводороды и т. п.). Я. К.

45848 П. **Способ приготовления пены для тушения пожаров** (Procédé de préparation de mousse destinée à combattre les incendies) [John Kerr & Co., Ltd]. Франц. пат. 1063902, 10.05.54 [Chemie et industrie, 1954, **72**, № 3, 460 (франц.)]

В состав пены вводится одно или несколько в-в, увеличивающих ее устойчивость при соприкосновении с горючими жидкостями, полностью или частично растворимыми в воде. В качестве таких в-в можно использовать, напр., растворимые в воде производные альгиновой к-ты, агар-агар, производные целлюлозы (метил- и этилцеллюлозу), некоторые водорастворимые протеины, которые денатурируются такими водорастворимыми р-рителями, как альбумин и крахмал. Н. С.

См. также: Промышл. токсикология 44667. Отравления и борьба с ними 43540, 43575; 13123Бх, 13727Бх, 13789Бх, 14150Бх. Борьба с запыленностью 45670, 45671, 45674, 45803. Пожары и взрывы 42676, 42680, 44142

НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ

XIV Международный конгресс чистой и прикладной химии. Доклады на пленарных и секционных заседаниях. Цюрих 21—27 июля 1955 г. (XIV-e Congrès international de chimie pure et appliquée. Conférences principales et conférences de sections. Basel — Stuttgart, Birkhäuser, 1955, 287 p.)

В книгу включены 5 докладов на пленарных заседаниях конгресса и 9 докладов на секционных заседаниях, посвященных важнейшим проблемам органической химии. Пленарные заседания. 1) Дю-Виньо. Окситоцин, главный окситотический гормон задней доли гипофиза; выделение, строение и синтез окситоцина (англ.) 2) Дюфресс. Фотоокисление (франц.). 3) Несмеянов А. Н. (совместно с Кабачником М. И.). Двойственная реакционная способность и таутомерия (франц.). 4) Инголд. Развитие теории пространственных затруднений (англ.). 5) Альдер. Новые данные о диеновом синтезе (нем.). Секционные заседания. 1) Бартон. Новые успехи в конформационном анализе (англ.). 2) Уинстейн. Новые представления о поведении карбониевых ионов (англ.). 3) Эрдтман. Химия составных частей ядра древесины хвойных и их классификационное значение (англ.). 4) Фромажо (совместно с Жолле). Сравнительное исследование нескольких лизирующих белков, принадлежащих к группе лизоцимов (франц.). 5) Протези. Природные вещества как отправной пункт в синтезе лекарственных веществ (англ.). 6) Вудуорд. Полный синтез стрихнина (англ.). 7) Брукер. Новые успехи в химии фотографических сенсибилизирующих красителей (англ.). 8) Сешадри. Синтезы, воспроизводящие вероятные пути биогенеза (англ.). 9) Циглер. Алюминий в органической химии (нем.). Я. К.

Химия и технология алифатических углеводородов. Азингер (Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe. Asinger Friedrich. Akademie-Verlag, Berlin, 1956, 719 S.) (нем.)

Капитальный труд, рассчитанный в основном на химиков-исследователей. Книга дает полную картину разностороннего химического использования углеводородов алифатического ряда, главным образом в процессах, уже получивших технологич. оформление. В ней систематически рассмотрены: способы выделения углеводородов из природных газов, нефти, продуктов гидрирования бурых углей, а также синтезы углеводородов с прямой и разветвленной цепью, их свойства; каталитическое гидрирование окиси углерода над различными катализаторами, приготовление и регенерация катализаторов, химизм синтеза Фишера — Тропша; различные процессы химической переработки углеводородов алифатического ряда; процессы хлорирования, нитрования, сульфирования, окисления, сульфоокисления (действия $SO_2 + O_2$ при облучении) и изомеризации. Заключительная глава содержит данные новых работ по изучению механизма указанных реакций, а также по исследованию получающихся продуктов. Г. М.

Распределительные методы в лаборатории. Хеккер (Verteilungsverfahren im Laboratorium. Hecker Erich. Weinheim, Verl. Chemie GmbH, 1955, 229 S., ill.) (нем.)

Монография. Подробно рассмотрены вопросы методики и теории различных вариантов метода распределения. Книга состоит из общей части, специальной части и приложения.

В общей части (125 стр.), состоящей из четырех глав, рассматриваются основы теории и практики экстракционных методов. В первой главе рассмотрены закон распределения, сформулированы причины отклонения изотерм распределения от прямолинейной формы, указаны общие принципы получения линейных изотерм распределения ассоциирующих и диссоциирующих веществ. Отмечено, что величина коэффициента распределения является однозначной физико-химической константой и, подобно температуре кипения или плавления, может служить для характеристики вещества. На примере модельного опыта излагается принцип многоступенчатого распределения и вводится понятие об индексе распределения, коэффициенте разделения и объемном факторе. Вторая глава содержит описание аппаратуры, методических и теоретических основ различных способов распределения путем смешения и последующего разделения определенных объемов несмешивающихся жидкостей (простое и многократное встряхивание, многоступенчатое распределение по Крэгу, метод О'Киффа, Ватанабе — Морикава и другие). Изложены основы расчета теоретических кривых распределения по Крэгу по известным значениям индексов распределения. Обсуждается влияние различных факторов на эффект разделения смесей. Подробно изложен вопрос о значении химического строения вещества и различных химических факторов для экстракционных методов. В этой же главе описаны аналитические применения распределения по Крэгу, в частности — испытание на чистоту, идентификация и определение молекулярного веса веществ. Третья глава содержит различные сведения о распределении с равномерным движением фаз, получившем широкое распространение как метод промышленного разделения смесей. В четвертой главе кратко указаны ограничения при использовании многократного распределения и сформулирован общий принцип комбинирования различных методов фракционирования вещества друг с другом.

В специальной части (50 стр.), состоящей из двух глав, рассматривается очень важный вопрос о выборе растворителей для экстракционного разделения смесей и приводятся многочисленные случаи применения методов распределения к органическим (первая глава) и неорганическим (вторая глава) веществам.

В приложении (14+XII стр.) содержатся примеры расчета кривых распределения по Крэгу и таблицы. Наряду с таблицами математических величин, важных для расчетов в экстракционных методах, приводятся сводка ограниченно смешивающихся пар органиче-

ских растворителей и классификация способов распределения. А. Б.

Термомикрометоды идентификации органических веществ и их смесей. Кофлер, Кофлер (Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Kofler Ludwig, Kofler Adelheid. Weinheim, Verl. Chemie GmbH, 1954, 608 S., ill.) (нем.)

Подробная монография и практическое руководство по применению метода определения температуры плавления органических веществ под микроскопом в различных областях органической и физической химии. Детально разработанные методы и аппаратура дают возможность идентифицировать весьма малые количества многочисленных органических соединений по их температурам плавления, температурам плавления смесей их с другими веществами и по показателям преломления кристаллов, определенных под микроскопом. Приведены таблицы для идентификации свыше 1200 органических соединений. Рассматривается применение микроскопии для термохимического анализа и в кристаллографических исследованиях. М. В.

Химическое поведение алюминия. Данные и результаты исследований и практики. (Das chemische Verhalten von Aluminium. Erfahrungen und Ergebnisse aus Forschung und Praxis. Düsseldorf, Aluminium-Verlag GmbH, 1955, 333 S.) (нем.)

Фундаментальный справочник, изданный об-вом Aluminium-Zentrale. Содержит краткие сведения об основных видах коррозии алюминия, методах антикоррозионной защиты и важнейших методах испытания. Основную часть книги составляют сведения об отношении алюминия к различным агентам и средам, систематизированные по следующим разделам: неорганические вещества (вода, воздух, атмосферные факторы, газы, галогены, кислоты, прочие неметаллы, щелочные и щелочно-земельные металлы и их соединения, прочие металлы), алифатические, карбоциклические и гетероциклические соединения, природные неорганические и органические вещества (ископаемые растительного и животного происхождения), химические продукты (строительные материалы, пластические массы, лекарственные вещества и др.), пищевые и вкусовые продукты. Сведения представлены также в виде сводной справочной таблицы (по алфавиту), в которой указано отношение к данному агенту алюминия различной чистоты, алюминиевых сплавов и алюминия с поверхностной защитой, а также приведены некоторые другие сведения. М. М.

Электролитическая и химическая полировка металлов в исследовательских работах и в промышленности. Теггарт (The electrolytic and chemical polishing of metals in research and industry. Tegart W. J. McG. Pergamon Press Ltd, 1956, X, 129 pp., ill, 30 sh.) (англ.)

Монография, включающая следующие разделы: 1) Механизм электролитической полировки. 2) Теоретические характеристики процесса полировки. 3) Факторы, влияющие на условия полировки. 4) Применение электролитической полировки в лаборатории и в исследовательских работах. 5) Общие принципы лабораторных методов. 6) Применение хлорной кислоты и других реакционных растворов в электрополировке. 7) Лабораторные методы для отдельных металлов и их сплавов. 8) Промышленное применение электролитической полировки. 9) Промышленные методы для отдельных металлов и их сплавов. 10) Химическая полировка и ее применение в лаборатории. 11) Промышленные методы химической полировки отдельных металлов и их сплавов. Библ. 213 назв. М. М.

Ежегодник по технологии обработки поверхности металлов 1955 г. Видерхольт (Jahrbuch der oberflächentechnik 1955. 11 Aufl. Wiederholt W. Berlin — Grunewald, Metall-Verl. GmbH, 1955, 904 S.) (нем.)

Справочник по различным методам обработки поверхности металла. Приведены основные сведения о механизме коррозии и описаны методы борьбы с ней (органические и металлические защитные покрытия, катодная защита, окрашивание в электростатическом поле, эмалирование, фосфатирование). Приводится рецептура ряда электролитов для нанесения различных гальванических покрытий. Отдельные главы посвящены электрополировке металлов, очистке металлических поверхностей щелочными растворами, конструкции гальванических ванн, вопросам вентиляции гальванических цехов. Имеются 2 обзора (статей и патентов) из области отделки поверхностей за 1953 и 1954 гг. М. М.

Руководство для лабораторий дорожного строительства. Изд. 2-е. Пельтье (Manuel du laboratoire routier. 2 éd. Peltier R. Paris, Dunod, 1955, 288 p., ill.) (франц.)

Руководство по выбору, применению и испытанию грунтов, а также строительных материалов и бетонов, используемых в строительстве дорог.

В главе V изложены вопросы, относящиеся к цементам и бетонам: характеристика цементов и бетонов, выбор цемента, методы испытания и контроля качества цемента, методы механических испытаний бетонов. В главе VI кратко описаны асфальто-битумные материалы и бетон, применяемые в дорожном строительстве; способы составления смесей и контроль их качества. А. П.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

T

U

V

W

X

Y

Z

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *А. И. Рунова*

Подписано к печати 13/IX 1956 г. Формат бумаги 84×108[1]/16 Бум. л. 16[1]/8 Печ. л. 52,89
Уч.-изд. л. 91 Тираж 4.875 Зак. 478

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10



u

o.

98
78
x-

on
20,

69,

ord

02,
10,

03,

ture

450
rmy

sion

457,
835,

ll-

riken
5199
Corp.

. H.
44937

stadt,
Schul-

45066
Ltd

45494,

45022
Inter-

Papir

. 45148
15
44837,

earch

Corp.

5508
5757

(См. продолжение)

Цена 22 руб. 50 коп.

(Продолжение)

ОТКРЫТ ПРИЕМ ПОДПИСКИ
на 1957 год
НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР

НАЗВАНИЕ ЖУРНАЛОВ	Количество номеров в год	Подписная цена	
		годовая	полугодовая
Успехи современной биологии	6	48	24
Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова	12	108	54
Физиология растений	6	54	27
Энтомологическое обозрение	4	90	45
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Автоматика и телемеханика	12	108	54
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук	12	180	90
Прикладная математика и механика	6	81	40.50
ИСТОРИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Вестник древней истории	4	96	48
Исторический архив	6	90	45
Советская археология	4	100	50
Советская этнография	4	72	36
Советское востоковедение	6	72	36
ПРАВОВЫЕ НАУКИ			
Советское государство и право	12	144	72
ЛИТЕРАТУРОВЕДЕНИЕ И ЯЗЫКОЗНАНИЕ			
Вопросы языкознания	6	72	36
Известия Академии наук СССР, Отделение литературы и языка	6	54	27
РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ, СЕРИИ:			
Астрономия и геодезия	12	115.20	57.60
Биология	24	691.20	345.60
География	12	244.80	122.40
Геология	12	244.80	122.40
Математика	12	172.80	86.40
Машиностроение	24	384	192
Металлургия	12	450	225
Механика	12	172.80	86.40
Физика	12	360	180
Геофизика	12	115.20	57.60
Химия	24	691.20	345.60
Биологическая химия	24	172.80	86.40
Электротехника	12	300	150

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ В ГОРОДСКИХ ОТДЕЛАХ «СОЮЗПЕЧАТЬ», КОНТОРАХ, ОТДЕЛЕНИЯХ И АГЕНТСТВАХ СВЯЗИ, В ПУНКТАХ ПОДПИСКИ И ОБЩЕСТВЕННЫМИ УПОЛНОМОЧЕННЫМИ НА ЗАВОДАХ И ФАБРИКАХ, В УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЯХ, УЧРЕЖДЕНИЯХ И ОРГАНИЗАЦИЯХ.

ПОДПИСКА ТАКЖЕ ПРИНИМАЕТСЯ В МАГАЗИНАХ «АКАДЕМКНИГА» И В КОНТОРЕ «АКАДЕМКНИГА»: МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., 23.

Printed in the USSR